



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

**Termodinámica de defectos en semiconductores mediante simulaciones
atómicas: defectos en el plano {111} en Si cristalino**

Autor:

Ana Caballo Zulueta

Tutor/es:

María Aboy Cebrián

Iván Santos Tejido

Resumen

El objetivo de este TFG es estudiar a través de simulaciones atomísticas defectos de intersticiales precursores de los defectos extensos observados experimentalmente en silicio. Se analizarán en términos de su energía, estructura, simetría, modos normales de vibración y niveles electrónicos que introducen en el gap del semiconductor. Para ello se realizará una caracterización termodinámica de los defectos, que comprende el uso de simulaciones de dinámica molecular así como el estudio de la entropía vibracional y la simetría de los defectos, y una caracterización electrónica mediante simulaciones *ab initio*. En este trabajo se emplean los códigos de simulación paralelos LAMMPS, para la ejecución de simulaciones de dinámica molecular, y VASP, que permite realizar cálculos de tipo *ab initio*.

Abstract

The aim of this TFG is to study interstitial defects that lead to the extensive defects experimentally observed in silicon. Defects will be analysed in terms of their energy, structure, symmetry, normal vibrational modes and the electronic levels they introduce in the semiconductor energy band gap. For this purpose, we will perform a thermodynamical characterization of defects, that involves the use of molecular dynamics simulations as well as the study of the vibrational entropy and symmetry of defects; and an electronic characterization through *ab initio* simulations. In this work, two parallel simulation codes are used: LAMMPS, in order to execute molecular dynamics simulations, and VASP, for *ab initio* calculations.

Agradecimientos

Este Trabajo Fin de Grado ha sido la última etapa del proceso de aprendizaje que ha supuesto el Grado en Física. Por ello, me gustaría agradecer a aquellos que lo han hecho posible.

En primer lugar, quiero dar las gracias a mis tutores, María Aboy e Iván Santos, por su dedicación e interés. Gracias a ello, este primer contacto con el mundo de la investigación ha servido como impulso para continuar formándome en él.

También me gustaría reconocer la labor de mi familia, por su apoyo y comprensión durante los últimos cuatro años. Por último, estoy agradecida de haber podido compartir con mis compañeros y amigos este tiempo en la Universidad.

Índice

1	Introducción	1
1.1	Motivación	1
1.1.1	Importancia tecnológica de los defectos en semiconductores	1
1.1.2	Relevancia de defectos de intersticiales	2
1.2	Objetivos	6
2	Metodología	9
2.1	Caracterización termodinámica	9
2.1.1	Simulaciones atomísticas	16
2.2	Caracterización electrónica	27
2.2.1	Energía de formación	28
2.2.2	Correcciones a la energía de formación en simulaciones <i>ab initio</i>	29
2.2.3	Niveles de transición de carga	30
3	Resultados	31
3.1	Caracterización termodinámica	31
3.2	Caracterización electrónica	44
4	Conclusiones	53
A	Otros potenciales empíricos	61
B	Modos normales de vibración	69
B.1	Determinación de los modos de vibración	69
B.2	Relación de dispersión de fonones	70
B.3	Modos de vibración locales	73
C	Códigos empleados	75

Índice de figuras

1.1	Procesos de generación de defectos en un transistor MOSFET.	1
1.2	Energía de formación de defectos de tipo intersticial I_{n+1} a partir de defectos I_n en función del número de átomos intersticiales del defecto, n .	3
1.3	Familias de defectos de intersticiales. Imágenes obtenidas de simulaciones atomísticas y por microscopía electrónica de transmisión. Ver texto para detalles.	5
1.4	Energía de formación por intersticial de defectos de intersticiales en función de su tamaño (número de átomos intersticiales). Dentro de la figura se muestran imágenes procedentes de simulaciones atomísticas de algunos de los defectos.	5
1.5	Defectos de intersticiales caracterizados: imágenes de simulaciones atomísticas y grupos de simetría puntual.	7
2.1	Energía total de la red que contiene un defecto I_4 en función del tiempo de simulación.	11
2.2	Representación de la energía total del sistema para diferentes configuraciones.	11
2.3	Energías de formación de las estructuras inherentes de la red que contiene un defecto I_4 en función del tiempo de simulación.	13
2.4	Histograma de energías de formación visitadas para el defecto I_4 . $T_{sim} = 1100 K$.	14
2.5	Función densidad de estados para el defecto I_4 . El círculo rojo indica el punto fijado como referencia.	17
2.6	Celda fundamental de silicio cristalino.	18
2.7	Minimización de energía sobre una configuración atómica	20
2.8	Proceso de obtención de las estructuras inherentes a partir de las configuraciones atómicas exploradas durante el <i>annealing</i> .	20
2.9	Proceso de identificación de defectos	23
2.10	Visualización de los planos de la familia $\{100\}$.	24
2.11	Visualización de los planos de la familia $\{111\}$.	25
2.12	Átomos más desplazados identificados para el I_5 .	27
2.13	Correcciones a la energía de formación en <i>ab initio</i>	29

3.1	Energía de formación de las estructuras inherentes visitadas por el defecto I_5 en función del tiempo de simulación. Representamos las energías de las familias $\{111\}$, $\{100\}$ y $\langle 110 \rangle$ junto con las del conjunto total de estructuras. Se indica también la energía de la estructura inicial	32
3.2	Energía de formación de las estructuras inherentes visitadas por el defecto I_{10} en función del tiempo de simulación. Representamos las energías de las familias $\{111\}$, $\{100\}$ y $\langle 110 \rangle$ junto con las del conjunto total de estructuras. Se indica también la energía de la estructura inicial.	33
3.3	Histograma de energías de formación. Defecto I_5	34
3.4	Histograma de energías de formación. Defecto I_7	35
3.5	Histograma de energías de formación. Defecto I_{10}	35
3.6	Histograma de energías de formación. Defecto I_{14}	36
3.7	Defecto I_5 . Estructura inherente con energía de formación $\Delta E_\alpha \sim 8.8 eV$. Se identifican los 4 átomos que forman el defecto I_4 Arai y el átomo intersticial que se sitúa junto a este para conformar el I_5	37
3.8	Función densidad de estados determinada de forma absoluta. Defecto I_5	39
3.9	Función densidad de estados determinada de forma absoluta. Defecto I_7	40
3.10	Función densidad de estados determinada de forma absoluta. Defecto I_{10}	40
3.11	Función densidad de estados determinada de forma absoluta. Defecto I_{14} . Se especifica entre paréntesis la energía de formación de la estructura inherente utilizada como referencia.	41
3.12	Entropía vibracional de formación por intersticial en función del número de átomos intersticiales del defecto.	42
3.13	Energía libre de Helmholtz de formación por intersticial en función del número de átomos intersticiales del defecto. $T = 1200$ K.	43
3.14	Estructura de bandas de la supercelda que contiene un defecto I_5	46
3.15	Estructura de bandas de la supercelda que contiene un defecto I_7	47
3.16	Estructura de bandas de la supercelda que contiene un defecto I_{10}	47
3.17	Estructura de bandas de la supercelda que contiene un defecto I_{14}	48
3.18	Energía de formación por intersticial en función de la energía del nivel de Fermi. Defecto I_5	49
3.19	Energía de formación por intersticial en función de la energía del nivel de Fermi. Defecto I_7	50

3.20	Energía de formación por intersticial en función de la energía del nivel de Fermi. Defecto I_{10}	50
3.21	Energía de formación por intersticial en función de la energía del nivel de Fermi. Defecto I_{14}	51
A.1	Ajuste lineal de la energía de formación por intersticial en función del inverso del volumen de la supercelda.	62
A.2	Variación de la energía de formación límite con la presión. Defecto I_5	63
A.3	Variación de la energía de formación límite con la presión. Defecto I_7	64
A.4	Variación de la energía de formación límite con la presión. Defecto I_{10}	64
A.5	Variación de la energía de formación límite con la presión. Defecto I_{14}	65
A.6	Variación de la energía de formación límite con el número de intersticiales. Potencial Tersoff.	65
A.7	Variación de la energía de formación límite con el número de intersticiales. Potencial EDIP.	66
A.8	Variación de la energía de formación límite con el número de intersticiales. Potencial Stillinger-Weber(Nurminen).	66
B.1	Dos celdas de Brillouin adyacentes para una red cristalina con celda fundamental tipo <i>zinc-blenda</i> y puntos de alta simetría.	71
B.2	Relación de dispersión para silicio cristalino	72
B.3	Relación de dispersión relativa para silicio cristalino	72

Índice de tablas

2.1	Asignación de defectos a las familias: distancia máxima permitida a los elementos correspondientes para cada tamaño de intersticial n	26
3.1	Energías de formación de las configuraciones iniciales de los defectos I_n	32
3.2	Energía de formación y entropía de formación de la configuración más estable $\Delta E_\alpha = 12.5 eV$ y la más favorable energéticamente $\Delta E_\alpha = 12.3 eV$	38
3.3	Estructuras inherentes elegidas para determinar de manera absoluta la función densidad de estados	39
3.4	Energía de formación sin correcciones aplicadas, E_f , y presión residual en la supercelda, p , para los defectos I_n con carga Q	45
3.5	Energías de formación (sin corregir) obtenidas asegurando presión nula en la celda para los defectos I_n	45
3.6	Corrección en la energía de los electrones para un defecto I_n	45
3.7	Energías de formación corregidas (en eV) para los defectos I_n con carga Q	48
A.1	Dimensiones de las superceldas escogidas para el cálculo de la energía de formación límite ΔE_∞	62
A.2	Presión generada por cada parámetro de red para los potenciales empíricos correspondientes.	63

Capítulo 1

Introducción

1.1 Motivación

1.1.1 Importancia tecnológica de los defectos en semiconductores

La fabricación de dispositivos electrónicos requiere la incorporación de dopantes de forma controlada en los semiconductores. El requisito para el correcto funcionamiento de los dispositivos es formar regiones poco resistivas y libres de defectos [1].

Sin embargo, es inevitable la formación de defectos (figura 1.1) bien por irradiación intencionada durante la fabricación, o no intencionada durante el funcionamiento. La presencia de defectos intrínsecos y extrínsecos (dopantes o impurezas) en los semiconductores determina de manera decisiva las prestaciones de los dispositivos.

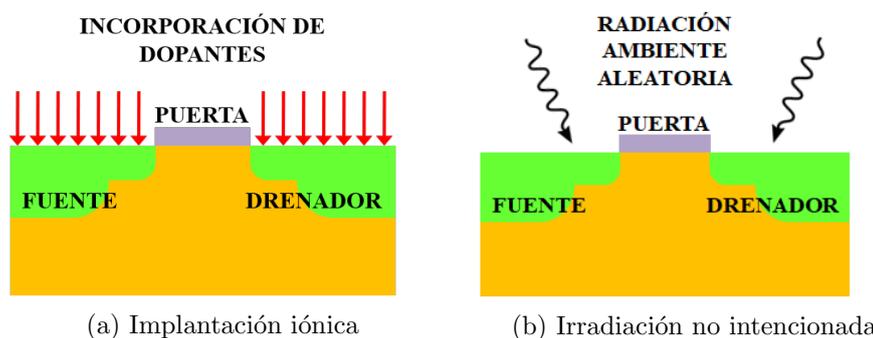


Figura 1.1: Procesos de generación de defectos en un transistor MOSFET.

La **implantación iónica** permite introducir dopantes de forma muy controlada en el semiconductor y es uno de los métodos más utilizados para

la formación de uniones p-n. No obstante, el propio proceso de introducción de iones energéticos para dopar la oblea (figura 1.1a) daña la red cristalina y produce defectos [2]. Los defectos generados afectan negativamente al perfil de dopado [3]. La interacción de los defectos generados con los dopantes provoca la desactivación de dopantes a través de la formación de *clusters* o precipitados [4, 5]. Por este motivo, se realizan tratamientos térmicos posteriores a la implantación para disolver los precipitados y favorecer que los dopantes ocupen posiciones sustitucionales y sean eléctricamente activos [6, 7]. Durante estos tratamientos térmicos los defectos pueden interaccionar entre sí y dar lugar a estructuras más complejas. Por otra parte, la existencia de defectos en la red introduce habitualmente niveles de energía en el gap del semiconductor, que provocan un aumento de las corrientes de fuga [8] y pueden actuar como centros de recombinación de portadores [9].

Los defectos también pueden generarse durante el funcionamiento de los dispositivos, si en sus condiciones de trabajo se ven sometidos a **irradiación no intencionada** (figura 1.1b). Este es el caso de los detectores de radiación, los dispositivos para aplicaciones aeroespaciales o nucleares, o aquellos utilizados en aceleradores de partículas [10]. En estos dispositivos la radiación genera defectos que también introducen niveles electrónicos en el gap. Los principales efectos de estos niveles son, además de la generación de corrientes de fuga, la compensación de la carga espacial introducida por los dopantes, el aumento de la resistividad de las zonas neutras y la aparición de trampas de portadores [11, 12, 13, 14].

La caracterización teórica y experimental de los defectos presentes en los semiconductores es necesaria para modelar cómo se forman y evolucionan en función del procesado o de las condiciones de funcionamiento de los dispositivos. A partir de estos modelos es posible optimizar el procesado de los semiconductores para minimizar la presencia de defectos, fomentar la presencia de aquellos que infieran características de interés al semiconductor, o predecir la degradación de los dispositivos durante su funcionamiento. Es previsible que la relevancia de los defectos se acreciente en las nuevas generaciones de dispositivos, con dimensiones todavía más reducidas y mayores restricciones con respecto al consumo de potencia, lo que hace aún más relevantes los estudios fundamentales que ayuden a entender mejor los efectos que los defectos pueden tener.

1.1.2 Relevancia de defectos de intersticiales

Los defectos de intersticiales de silicio han sido ampliamente estudiados en las últimas décadas, tanto experimental como teóricamente por su relevancia en la tecnología del silicio [15]. La presencia de defectos de intersti-

ciales provoca la desactivación de dopantes y la difusión anómala transitoria que ensancha los perfiles de concentración de los dopantes implantados [3]. Se han utilizado diferentes técnicas experimentales y cálculos teóricos para estudiar la morfología y la estabilidad de los aglomerados o *clusters* de intersticiales. En la figura 1.2 se muestra la energía que requiere la formación de un defecto con n intersticiales (I_n) a partir de un defecto de intersticiales I_{n-1} en función del número n de átomos intersticiales. La figura también contiene imágenes experimentales de microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) y obtenidas con simulaciones atómicas que muestran la estructura de los diferentes defectos. El crecimiento de los defectos de intersticiales se ha modelado a partir de la reducción de energía del sistema que se consigue con la formación de defectos más grandes a partir de precursores de menor tamaño [16].

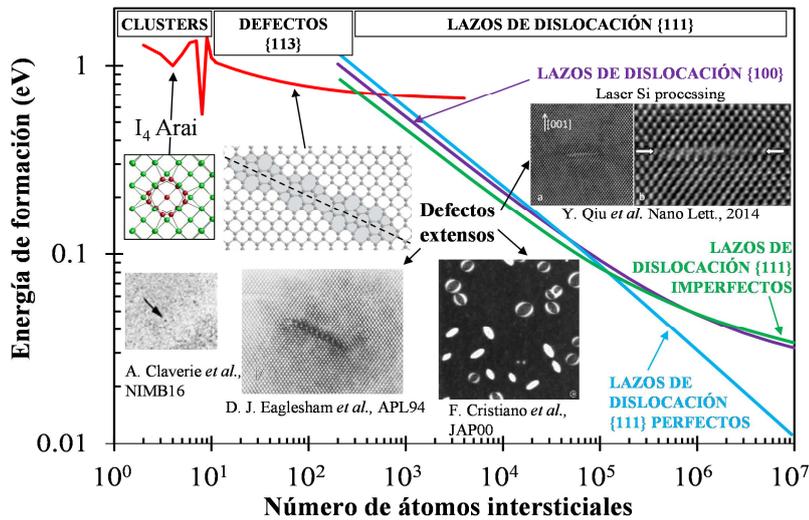


Figura 1.2: Energía de formación de defectos de tipo intersticial I_n a partir de defectos I_{n-1} en función del número de átomos intersticiales del defecto, n . Extraída de [3].

Los defectos más pequeños son difícilmente observables por microscopía, y los modelos únicamente consideran la configuración más estable para cada tamaño. Para estos defectos no existe una reducción monótona de la energía con el tamaño del *cluster*, sino que hay evidencias de la existencia de “números mágicos” que proporcionan configuraciones de *clusters* muy estables [3, 17]. Un ejemplo de estos “números mágicos” es el denominado I_4 Arai, un defecto especialmente estable situado en el plano $\{100\}$ [18].

Para defectos extensos la energía necesaria de formación decrece monótonamente con el tamaño. Estos defectos consisten en estructuras alargadas (“*rod-like defects*”) conocidos como defectos $\{113\}$, o adoptan la forma de lazos de dislocación (“*dislocation loops*”) en planos de la familia $\{111\}$, dependiendo de las condiciones de procesamiento [19, 20, 21, 22]. Los defectos $\{113\}$ están formados por cadenas de intersticiales a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$ que se colocan paralelas entre sí descansando en planos $\{113\}$. No se conoce en demasiado detalle si estos defectos de tipo $\{113\}$ se transforman en lazos de dislocación $\{111\}$ a partir de un determinado tamaño, como sugieren algunos experimentos [23], o si hay una coexistencia de estos tipos de defectos desde tamaños pequeños y son las condiciones de los tratamientos térmicos las que determinan qué tipo de defecto sobrevive, como sugieren otros experimentos [24]. Además, en experimentos recientes de recocidos ultra-rápidos por láser se han observado lazos de dislocación de intersticiales en planos $\{100\}$ en lugar de los lazos convencionales en planos de la familia $\{111\}$. Los lazos $\{100\}$ no habían sido observados en silicio con anterioridad y, de hecho, no se esperaba su formación desde un punto de vista energético [25] al tener una energía de formación mayor que los lazos de dislocación $\{111\}$, como se muestra en la figura 1.2.

En la figura 1.3 aparecen imágenes experimentales TEM de defectos extensos localizados en planos de las familias $\{100\}$ [25], $\{113\}$ [26] y $\{111\}$ [27]. Estudios previos del Grupo de Modelado Multiescala de Materiales de la UVa (MMM) [28] han permitido visualizar las estructuras atómicas que corresponden a estos defectos extensos [29]. También se ha analizado el crecimiento de los defectos extensos a partir de precursores de menor tamaño [30, 31, 32]. En el caso de las familias $\{100\}$ y $\langle 110 \rangle$ ha sido posible identificar dichos defectos de pequeño tamaño, que se encuentran en el mismo plano que los defectos extensos a los que lleva su crecimiento. Así por ejemplo las cadenas de intersticiales de la familia $\langle 110 \rangle$ que se muestran en la parte central de la figura 1.3 se agrupan de forma paralela entre sí para formar los defectos extensos $\{113\}$ observados experimentalmente. Sin embargo, para la familia $\{111\}$ no queda claro si los precursores se encuentran también en planos $\{111\}$ o se trata de otro tipo de estructuras.

Dentro del MMM se han llevado a cabo estudios sobre la energía de formación de defectos de intersticiales de pequeño tamaño de las tres familias de planos anteriormente identificadas. En la figura 1.4 se representa la energía de formación por número de intersticiales en función del número de átomos intersticiales del defecto para cada familia junto con imágenes de un defecto representativo de cada una de ellas obtenidas mediante simulaciones atómicas.

Se observa que para algunos defectos I_n con n átomos intersticiales, la

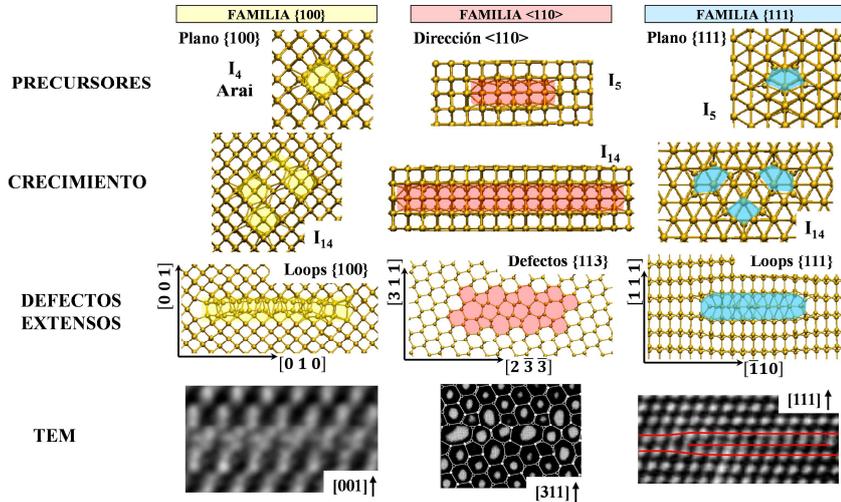


Figura 1.3: Familias de defectos de intersticiales. Imágenes obtenidas de simulaciones atómicas y por microscopía electrónica de transmisión. Ver texto para detalles.

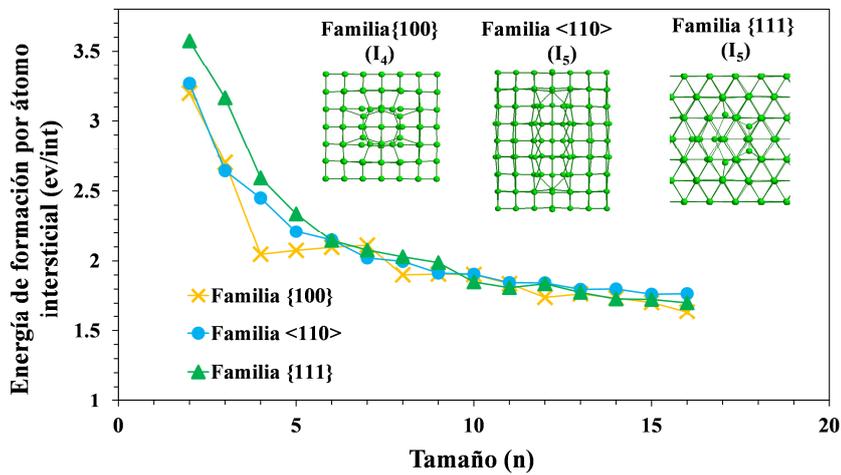


Figura 1.4: Energía de formación por intersticial de defectos de intersticiales en función de su tamaño (número de átomos intersticiales). Dentro de la figura se muestran imágenes procedentes de simulaciones atómicas de algunos de los defectos.

energía de formación es menor para una de las tres familias de defectos, lo que señala esa configuración como la más favorable desde el punto de vista energético. Este criterio de estabilidad nos permitirá seleccionar algunos de los defectos estudiados en este trabajo.

En este Trabajo Fin de Grado (TFG) se analizarán defectos de intersticiales pequeños, que pueden ser los precursores de los defectos extensos conocidos. En particular, se estudiará la familia de defectos $\{111\}$, pues no existen trabajos previos en los que se proporcione una caracterización de esta familia. Estudiaremos cuatro defectos: I_5 , I_7 , I_{10} , I_{14} . Esta elección se fundamenta en trabajos del grupo MMM que han postulado estos defectos como particularmente interesantes. El primer defecto, I_5 , actúa como bloque estructural a partir del cual se forman defectos con mayor número de intersticiales. En el caso de los defectos más grandes (7, 10 y 14 intersticiales), estos tienen una energía de formación menor que, en el caso del I_{10} , o al menos comparable con, en el caso de I_7 , I_{14} , los defectos con el mismo número de intersticiales de otras familias (ver figura 1.4). A continuación, se muestra en la figura 1.5 la configuración atómica de los defectos escogidos así como su grupo de simetría puntual. El grupo de simetría puntual se determina mediante el software FINDSYM, incluido en el ISOTROPY Software Suite [33]. En la figura 1.5 puede apreciarse que los defectos I_{10} e I_{14} contienen en su estructura a varios defectos I_5 , de ahí el interés en analizar el defecto I_5 .

1.2 Objetivos

La finalidad de este trabajo es la caracterización de defectos de intersticiales de pequeño tamaño en planos de la familia $\{111\}$ en silicio mediante el uso de simulaciones atomísticas.

Para ello definimos las siguientes tareas:

- Caracterización termodinámica de defectos. Evaluaremos la estabilidad de los defectos mediante simulaciones de dinámica molecular.
- Caracterización electrónica a través de simulaciones *ab initio* para conocer los niveles electrónicos introducidos en el gap.

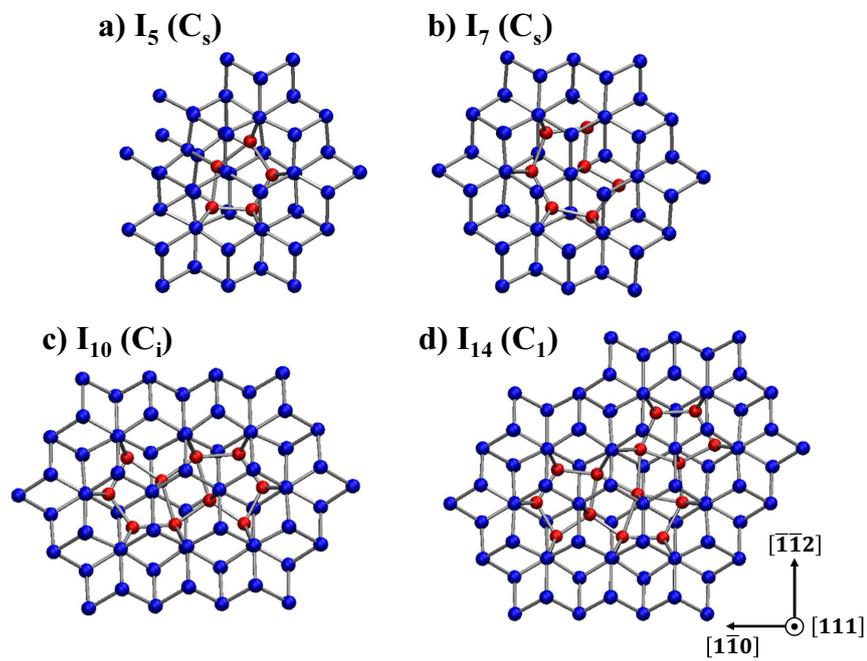


Figura 1.5: Defectos de intersticiales caracterizados: imágenes de simulaciones atomísticas y grupos de simetría puntual.

Capítulo 2

Metodología

2.1 Caracterización termodinámica. Metodología ISL (Inherent Structure Landscape)

A continuación se describe la metodología ISL en la que basaremos nuestra caracterización termodinámica. Esta metodología está dispersa en varios trabajos científicos [34, 35, 36, 37], y en este TFG se ha resumido y unificado la notación utilizada en ellos.

La concentración de defectos en una red cristalina, c_{eq} , se relaciona con la energía libre de Gibbs de formación del defecto, G^f , a través de la siguiente expresión:

$$c_{eq} = \exp\left(-\frac{G^f}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura.

Si estudiamos el sistema en el conjunto canónico, es decir, manteniendo constante el número de partículas (N), el volumen de la celda (V) y la temperatura (T), la variable de estado termodinámica es la energía libre de Helmholtz F . A partir de ella, se puede conocer la energía libre de Gibbs, ya que [38]

$$G = F + pV \quad (2.2)$$

con p y V la presión y el volumen de la red de silicio, respectivamente. En particular, consideraremos sistemas a presión nula ($p = 0$), por lo que $G = F$. La energía libre de Helmholtz se define como [38]

$$F = U - TS \quad (2.3)$$

donde U es la energía interna del sistema y S su entropía.

La energía libre de Helmholtz también se puede definir a partir de la función de partición Z del sistema:

$$F = -k_B T \ln Z(N, V, \beta) \quad (2.4)$$

donde $\beta = 1/(k_B T)$ y la expresión de la función de partición Z del sistema es [39]:

$$Z = \frac{1}{\Lambda^{3N}} \int \exp[-\beta E(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N \quad (2.5)$$

con $E(\mathbf{r}^N)$ la energía potencial del sistema en el que las N partículas que lo forman están en el conjunto de posiciones $\{\mathbf{r}^N\}$, $\Lambda = (\beta h^2 / 2\pi m)^{1/2}$ la longitud de onda térmica de de Broglie, h la constante de Planck, y m la masa de las partículas.

Para determinar la función de partición a partir de la ecuación (2.5) sería necesario conocer todos y cada uno de los microestados en los que puede encontrarse el sistema para poder integrar a todos ellos y así obtener la función de partición, lo cual es imposible. Un procedimiento alternativo para calcular Z consiste en sustituir la integración a todas las configuraciones posibles por una integración a las energías de dichas configuraciones. En nuestras simulaciones dejaremos que el sistema evolucione a temperatura constante a lo largo del tiempo y calcularemos la energía total en cada instante. Esta evolución se ejemplifica en la figura 2.1, donde se representa la variación en función del tiempo de la energía total de un sistema que contiene un defecto de 4 átomos intersticiales. Estos resultados se obtuvieron en las Prácticas de Empresa realizadas en el Grupo MMM, donde se estudió el defecto I_4 de la familia $\{100\}$ y los fundamentos de la metodología ISL.

Una vez conocida la energía del sistema a lo largo de la simulación podemos muestrear las energías de las configuraciones en las que puede estar el sistema. Para ello es importante entender que energías ligeramente diferentes pueden en realidad corresponder a una misma configuración. Estas configuraciones, asociadas a mínimos locales en la energía total del sistema, se denominan **estructuras inherentes** y se obtienen relajando estructuralmente cada una de las configuraciones por las que ha evolucionado el sistema durante la simulación. Este proceso de relajación puede observarse esquemáticamente en el diagrama de la figura 2.2, donde se representa la energía total del sistema para cada configuración atómica dada por el conjunto de coordenadas atómicas $\{\mathbf{r}^N\}$.

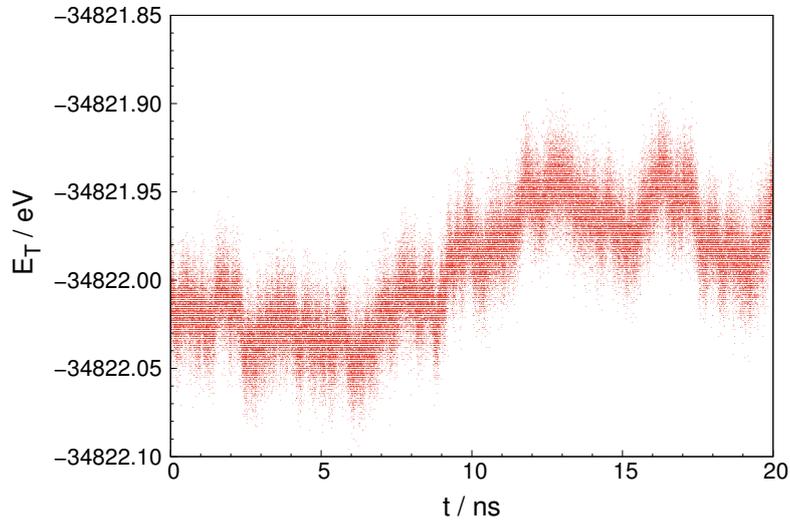


Figura 2.1: Energía total de la red, E_T en eV , que contiene un defecto I_4 en función del tiempo de simulación. Temperatura de simulación $T = 1100 K$.

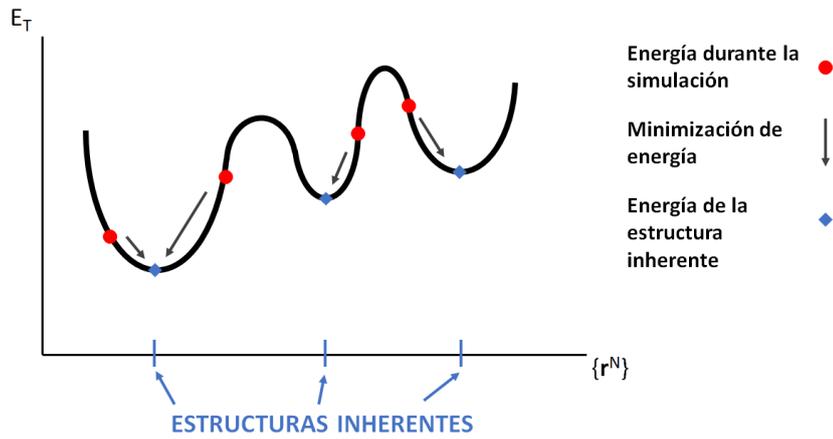


Figura 2.2: Representación de la energía total del sistema para diferentes configuraciones. Se ilustran tanto las energías de las configuraciones en las que se encuentra el sistema a lo largo de la simulación como las de las estructuras inherentes a las que convergen a través de una minimización de energía.

Identificando cada una de estas estructuras inherentes con un índice α , la función de partición Z se reescribe como:

$$Z = \frac{1}{\Lambda^{3N}} \int g(E_\alpha) \exp[-\beta E_\alpha] \exp[-\beta F_{vib}(\beta, E_\alpha)] dE_\alpha \quad (2.6)$$

donde E_α es la energía de la estructura inherente α , $F_{vib}(\beta, E_\alpha)$ es su energía libre vibracional y la función $g(E_\alpha)$ es la densidad de estados (*Density of States*, DOS) que da cuenta de la degeneración configuracional de la estructura.

En nuestras simulaciones las magnitudes que extraemos se referencian a los valores de la red perfecta de silicio. Por ello definimos la energía de formación ΔE_α y la energía libre vibracional de formación $\Delta F_{vib}(E_\alpha)$ como [35]:

$$\Delta E_\alpha = E_\alpha - N^\alpha \frac{E^P}{N^P} \quad (2.7)$$

$$\Delta F_{vib}(E_\alpha) = F_{vib}(\beta, E_\alpha) - N^\alpha \frac{F_{vib}(\beta, E^P)}{N^P} \quad (2.8)$$

siendo N^α el número de átomos en la estructura inherente α y N^P el número de átomos en la red perfecta. E^P y $F_{vib}(E^P)$ son la energía y la energía libre vibracional de la red perfecta de silicio, respectivamente.

Para simplificar la expresión de Z de la ecuación (2.6), se puede agrupar el factor configuracional $g(E_\alpha)$ y el vibracional $\exp[-\beta F_{vib}(\beta, E_\alpha)]$ en una misma distribución:

$$\mathcal{G}'(\beta, E_\alpha) \equiv g(E_\alpha) \exp[-\beta F_{vib}(\beta, E_\alpha)] \quad (2.9)$$

Teniendo en cuenta que nuestra referencia es la red sin defectos se puede definir una nueva función $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha)$ a partir de (2.9):

$$\mathcal{G}(\Delta E_\alpha) = \frac{\mathcal{G}'(\beta, E_\alpha)}{\mathcal{G}'(\beta, E^P)} \quad (2.10)$$

Como la red sin defectos no tiene degeneración configuracional, $g(E^P) = 1$, y como la degeneración configuracional de la estructura α no depende de la referencia utilizada en la energía, $g(E_\alpha) = g(\Delta E_\alpha)$, la expresión de la distribución $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha)$ se puede expresar como:

$$\mathcal{G}(\Delta E_\alpha) = g(\Delta E_\alpha) \exp[-\beta \Delta F_{vib}(E_\alpha)] \quad (2.11)$$

Y la energía libre de Helmholtz de formación ΔF se puede expresar como:

$$\Delta F = -k_B T \ln \left\{ \int \mathcal{G}(\Delta E_\alpha) \exp[-\beta \Delta E_\alpha] d\Delta E_\alpha \right\} \quad (2.12)$$

Debemos plantear ahora cómo determinar la función $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha)$ a partir de las simulaciones. El método empleado se basa en relacionarla con la probabilidad de que el sistema se encuentre en la estructura inherente con energía ΔE_α a lo largo de una simulación de dinámica molecular a temperatura constante T_{sim} , $P(\beta, \Delta E_\alpha)$. Esta probabilidad viene dada por [40, 37, 41]:

$$P(\beta_{sim}, \Delta E_\alpha) \propto \mathcal{G}(\Delta E_\alpha) \exp[-\beta_{sim} \Delta E_\alpha] \quad (2.13)$$

donde $\beta_{sim} = 1/(k_B T_{sim})$ y T_{sim} es la temperatura de la simulación a la que se evalúa $P(\beta, \Delta E_\alpha)$.

Las energías de formación de las estructuras inherentes se obtienen minimizando la energía de las configuraciones exploradas durante el annealing (ver figura 2.2) y referenciando al valor de la red perfecta E^P . En la figura 2.3 se pueden observar las energías de formación que resultan al minimizar las configuraciones cuyas energías totales durante el annealing habíamos representado en la figura 2.1.

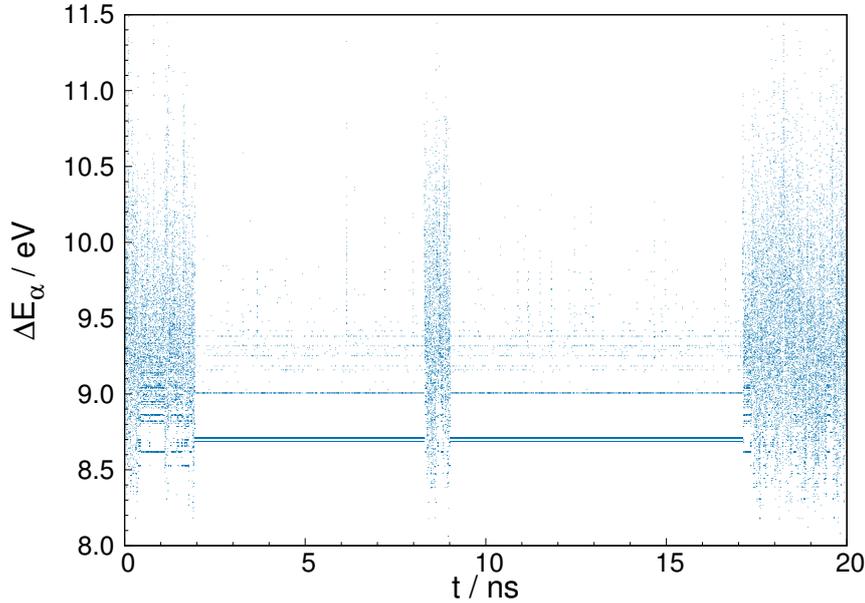


Figura 2.3: Energías de formación de las estructuras inherentes a través de las cuales evoluciona la red que contiene el defecto I_4 en función del tiempo de simulación. Temperatura de simulación $T = 1100 K$.

A partir de las energías de formación calculadas, ΔE_α , construimos la distribución de probabilidad $P(\beta, \Delta E_\alpha)$ como un histograma de esas en-

ergías. Para el caso del I_4 tomado como ejemplo, mostramos en la figura 2.4 el histograma de la distribución de probabilidades obtenido.

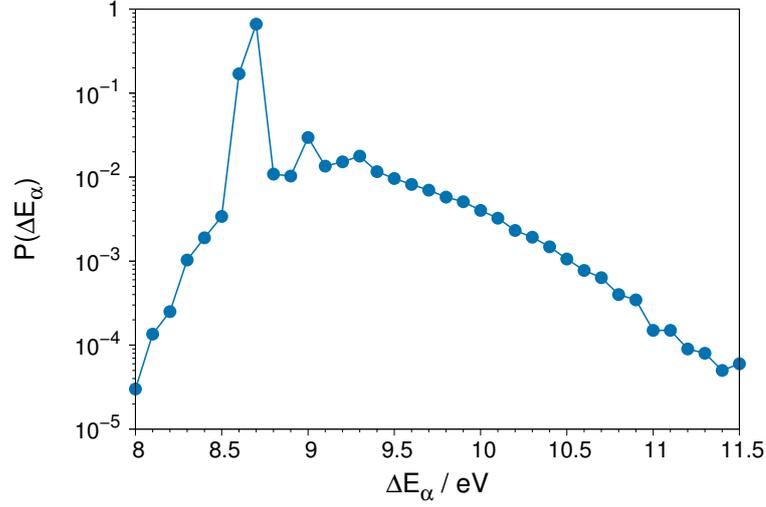


Figura 2.4: Histograma de energías de formación visitadas para el defecto I_4 . $T_{sim} = 1100 K$.

La presencia de máximos en la distribución de probabilidad indica la existencia de configuraciones particularmente favorables. En el caso del defecto I_4 , existe una configuración, denominada I_4 Arai, muy favorable termodinámicamente. Su energía de formación ($\Delta E = 8.75 \text{ eV}$) no es la menor de todas las visitadas durante la simulación y, sin embargo, es la más probable. T. Sinno *et al.* sugirió que los efectos entrópicos podrían ser importantes y podrían provocar una reducción de la energía libre de Helmholtz para configuraciones que no tuvieran la energía más baja [36].

A partir los histogramas de la distribución de probabilidad podemos calcular la función densidad de estados $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha)$, pues:

$$\mathcal{G}(\Delta E_\alpha) = CP(\beta_{sim}, \Delta E_\alpha) \exp[\beta_{sim} \Delta E_\alpha] \quad (2.14)$$

Esta función no está determinada de forma absoluta, ya que aún no se ha calculado el valor de la constante C . Para ello es necesario fijar el valor absoluto para una energía en particular ΔE_α^C , y reescalar el resto de la función en base a ese valor. A partir de la ecuación (2.14), particularizando para la energía ΔE_α^C , la constante C se escribe como [35]:

$$C = \frac{\mathcal{G}(\Delta E_\alpha^C)}{P(\beta_{sim}, \Delta E_\alpha^C) \exp[\beta_{sim} \Delta E_\alpha^C]} \quad (2.15)$$

Para determinar $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha^C)$, la escribimos como producto de la degeneración configuracional $g(\Delta E_\alpha^C)$ por el término de degeneración vibracional $\exp[-\beta_{sim} \Delta F_{vib}(E_\alpha^C)]$, de acuerdo a (2.11). Ambas contribuciones se evaluarán de forma independiente.

$$\mathcal{G}(\Delta E_\alpha^C) = g(\Delta E_\alpha^C) \exp[-\beta_{sim} \Delta F_{vib}(E_\alpha^C)] \quad (2.16)$$

La degeneración vibracional de la función densidad de estados depende de la energía libre vibracional de formación $\Delta F_{vib}(E_\alpha^C)$, que se puede escribir en función de la entropía vibracional de formación $\Delta S_{vib}(E_\alpha^C)$:

$$\Delta F_{vib}(E_\alpha^C) = -T_{sim} \Delta S_{vib}(E_\alpha^C) \quad (2.17)$$

La entropía vibracional de formación $\Delta S_{vib}(E_\alpha^C)$ se define como:

$$\Delta S_{vib}(E_\alpha^C) = S_{vib}(E_\alpha^C) - S_{vib}^P \quad (2.18)$$

donde $S_{vib}(E_\alpha^C)$ es la entropía vibracional de la estructura inherente con energía E_α^C y S_{vib}^P la de la red perfecta. Tanto la entropía vibracional del sistema con defecto como la de la red perfecta respecto a la que se referencia, se calculan como [42]:

$$S_{vib} = k_B \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{x}{2} \coth \frac{x}{2} - \ln \left(2 \sinh \frac{x}{2} \right) \right] \quad (2.19)$$

donde $x = \beta h \nu_i$. Las frecuencias ν_i corresponden a las de los modos normales de vibración del sistema, cuyo cálculo se detalla en el apéndice B.3.

Teniendo en cuenta la ecuación (2.17) y $\beta = 1/(k_B T)$, el término de degeneración vibracional puede expresarse directamente en función de la entropía vibracional de formación.

$$\exp[-\beta \Delta F_{vib}(E_\alpha^C)] = \exp \left[\frac{\Delta S_{vib}(E_\alpha^C)}{k_B} \right] \quad (2.20)$$

La degeneración configuracional $g(\Delta E_\alpha^C)$ es igual al número de configuraciones equivalentes (misma energía E y energía libre vibracional F_{vib}) que existen debido a la simetría del defecto N_{conf} . Podemos reescribirla en función de la entropía configuracional S_{conf} , para tener una definición análoga a la del término vibracional y poder comparar más adelante el peso de sus contribuciones.

$$g(\Delta E_\alpha^C) = N_{conf} = \exp \left[\frac{\Delta S_{conf}(E_\alpha^C)}{k_B} \right] \quad (2.21)$$

La entropía configuracional de formación ΔS_{conf} se define de la misma manera que su equivalente vibracional en (2.18). Para la red perfecta hay una única configuración posible y no existe degeneración configuracional: $S_{conf}^P = 0$. Por lo tanto, $\Delta S_{conf}(E_\alpha^C) \equiv S_{conf}(E_\alpha^C)$.

Combinando los términos vibracional y configuracional calculados, la distribución densidad de estados $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha^C)$ se escribe como suma de entropía configuracional y vibracional:

$$\mathcal{G}(\Delta E_\alpha^C) = \exp \left[\frac{\Delta S_{conf}(E_\alpha^C) + \Delta S_{vib}(E_\alpha^C)}{k_B} \right] \quad (2.22)$$

Ya que la distribución $P(\beta_{sim}, \Delta E_\alpha)$ corresponde a un histograma, tendremos intervalos discretos de energías de formación $[\Delta E_\alpha, \Delta E_\alpha + d\Delta E_\alpha)$. Para la evaluación numérica de $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha^C)$ elegimos un intervalo que contenga una única energía (y por tanto una única estructura inherente). De esta manera, no será necesario tener en cuenta la degeneración adicional que introduciría el hecho de tener más de una estructura.

En el ejemplo del defecto I_4 que habíamos presentado, se tomó como referencia la configuración I_4 Arai, es decir, la energía de formación $\Delta E_\alpha^C = 8.75 \text{ eV}$, que se encuentra en el intervalo del histograma [8.7, 8.8) eV y es la única energía que aparece en dicho intervalo. En el trabajo presentado por T. Sinno *et al.* [36] sobre este defecto se estima que ΔS_{conf} es despreciable frente al término vibracional, y $\Delta S_{vib} \sim 25k_B$, calculada a partir de las frecuencias de los modos normales. Por lo tanto, el producto de la degeneración configuracional y vibracional es $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha^C) = \exp[(\Delta S_{conf} + \Delta S_{vib})/k_B] \sim e^{25} \sim 10^{11}$. Referenciando a este valor, se determina la función $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha)$ de manera absoluta. El resultado se muestra en la figura 2.5, donde se señala el valor de la configuración elegida para fijar la referencia.

2.1.1 Simulaciones atómicas

A continuación se detallan las simulaciones atómicas necesarias para aplicar la metodología ISL. El objetivo de estas simulaciones es explorar las estructuras inherentes en las que puede encontrarse el sistema y sus energías para poder construir el histograma de probabilidades, como el de la figura 2.4 para el I_4 analizado en las Prácticas en Empresa. A partir del histograma de probabilidades, se puede derivar la función densidad de estados y finalmente determinar esta última de manera absoluta.

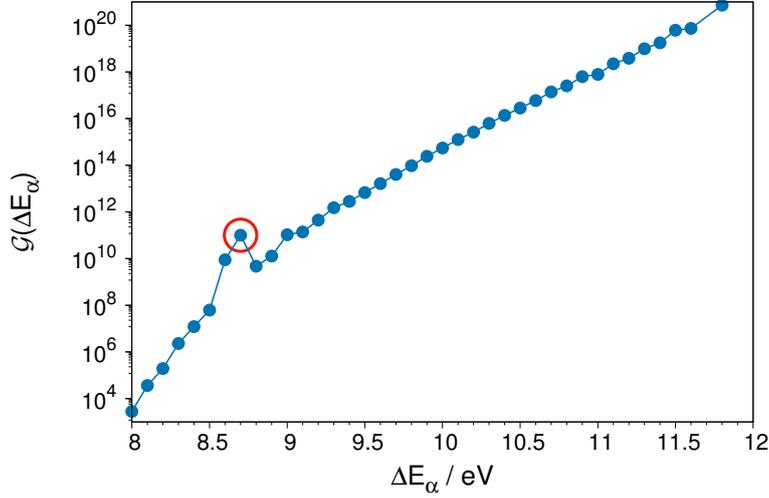


Figura 2.5: Función densidad de estados para el defecto I_4 . El círculo rojo indica el punto fijado como referencia.

Simulaciones de dinámica molecular clásica (MD)

Las simulaciones atómicas que emplearemos son simulaciones de dinámica molecular clásica. Este tipo de simulaciones nos permiten monitorizar la evolución temporal de las posiciones y velocidades de los átomos. Las interacciones entre los átomos están modelizadas por funciones analíticas denominadas potenciales empíricos. El cálculo de la dinámica del sistema se realiza mediante la resolución numérica de las ecuaciones de Newton para dichos potenciales. En nuestro caso, el algoritmo utilizado para su resolución es el de Verlet [43]. El paso temporal escogido es de 1 fs . El software utilizado en las simulaciones MD es *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* (LAMMPS) [44].

Celda de simulación

El sistema sobre el que se realizan las simulaciones es una red cristalina de silicio en la que se introduce un defecto con n átomos intersticiales de silicio (I_n). La red cristalina en la que se encuentra el defecto se construye replicando un número (N_x, N_y, N_z) de celdas fundamentales en cada una de las tres direcciones (x, y, z) , respectivamente. La celda fundamental considerada es una celdilla de 8 átomos con estructura tipo *zinc-blenda* con ejes principales en las direcciones $[100]$, $[010]$ y $[001]$ (ver figura 2.6). El resultado será una estructura cúbica, a la que nos referiremos como supercelda

de dimensión $N_x \times N_y \times N_z$. El número de celdas fundamentales que contiene cada una de estas superceldas es $N_x N_y N_z$ y el número total de átomos, $8N_x N_y N_z + n$. Con el fin de eliminar virtualmente los efectos de borde que existen al tratarse de un sistema de tamaño finito, se imponen condiciones periódicas de contorno. Estas implican que, cuando un átomo sale de los límites de la supercelda, reaparece en su lado opuesto con el mismo momento lineal, manteniéndose siempre constante el número total de átomos en la supercelda.

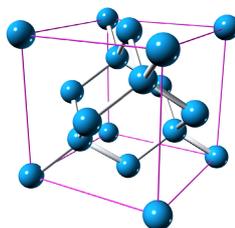


Figura 2.6: Celda fundamental de silicio cristalino. Estructura tipo zincblenda con 8 átomos por celda [45].

Potenciales empíricos

En las simulaciones de dinámica molecular que realizaremos, las interacciones atómicas se describen mediante el uso de funciones analíticas que reciben el nombre de potenciales empíricos. En el caso del silicio, dos de los potenciales más utilizados tradicionalmente son Tersoff [46] y Stillinger-Weber (SW) [47]. En este último la parametrización de Nurminen (SW-Nurminen) [48] mejora las predicciones de energía cohesiva (energía interatómica requerida para romper los enlaces asociados a uno de los átomos) respecto a la parametrización original. Ambos potenciales, SW-Nurminen y Tersoff, dan lugar a valores de la energía cohesiva que están en buen acuerdo con los resultados experimentales. Sin embargo, sobreestiman la temperatura de fusión. Existe otro potencial empírico, el potencial EDIP (*Environment-Dependent Interatomic Potential*) [49], que es el que usa T. Sinno en sus cálculos y da un valor de la temperatura de fusión más cercano al experimental. En el apéndice A se repiten algunos cálculos de energías de formación de los defectos con los potenciales empíricos EDIP y SW-Nurminen para evaluar si hay diferencias significativas respecto al de Tersoff. Hemos encontrado que los tres potenciales empíricos ofrecen resultados comparables. En estudios previos del grupo MMM [50, 51, 31] se ha encontrado que el potencial de Tersoff ofrece una descripción aceptable de los defectos de intersticiales en silicio. Por este motivo, todas las simulaciones se ejecutan utilizando dicho potencial.

Simulaciones de recocido térmico (*annealings*): explorar configuraciones atómicas de defectos

Con el fin de explorar las configuraciones a través de las cuales puede evolucionar el sistema, utilizamos simulaciones de *annealing*. Estas simulaciones son simulaciones de dinámica molecular en las que se mantiene la temperatura constante. La temperatura del sistema se obtiene a partir de la distribución de velocidades de los átomos. Se establece una temperatura media y una tolerancia en torno a esta ($\pm 5 K$). La temperatura de la simulación se comprueba cada 1000 pasos de simulación y, en caso de diferir de la temperatura media especificada en un valor mayor que la tolerancia, las velocidades de los átomos se reescalan para conseguir la temperatura deseada.

Las simulaciones de *annealing* se realizarán a una temperatura de $T = 1200 K$. Para estas simulaciones utilizamos superceldas de dimensiones $N_x = N_y = N_z = 10$ que contienen $8000 + n$ átomos, siendo n el número de átomos intersticiales del defecto estudiado. El parámetro de red empleado es $a = 5.474 \text{ \AA}$, que corresponde al parámetro de presión nula para la temperatura de simulación.

Las configuraciones iniciales utilizadas (mostradas en la figura 1.5) se calentarán a $1200 K$ mediante una rampa de temperatura que, mediante reescalados de velocidades cada 1000 pasos, incrementará la temperatura en $100 K$ hasta la temperatura del *annealing*.

Ejecutaremos las simulaciones de *annealing* durante 2×10^7 pasos temporales, es decir, $20 ns$. A lo largo de ellas tomamos capturas de las configuraciones por las que va pasando la red cada 200 pasos. Estas configuraciones se almacenan para analizarlas posteriormente.

Minimizaciones de energía: estructuras inherentes

Al finalizar el proceso de *annealing*, gracias a la captura periódica de las coordenadas atómicas, disponemos de un conjunto de 100000 configuraciones a través de las cuales ha evolucionado el sistema para cada simulación de *annealing* realizada.

A continuación, estas configuraciones se relajan por medio del método de gradientes conjugados. Dicho método consiste en desplazar los átomos en la dirección para la cual la energía potencial disminuye más rápidamente, es decir, el gradiente es mayor [52]. Esta minimización de energía lleva la configuración atómica a una configuración final en la que la energía total del sistema es la mínima posible, tal y como se representa en la figura 2.7, y que

corresponde a la estructura inherente de la configuración analizada. En esta relajación por gradientes conjugados es la superficie de energía potencial la que determina los movimientos atómicos, y no la temperatura como en las simulaciones de *annealing*.

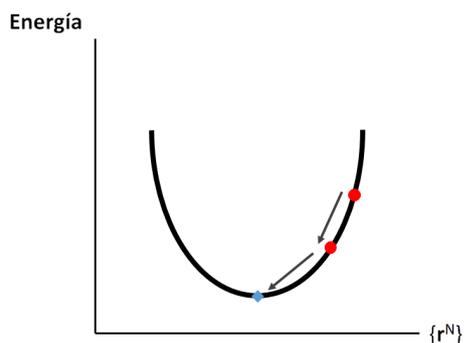


Figura 2.7: Minimización de energía sobre una configuración atómica

Las configuraciones capturadas durante el *annealing* convergen a la configuración con energía mínima, correspondiente a las denominadas estructuras inherentes en la metodología ISL. Es decir, como se muestra esquemáticamente en la figura 2.8, somos capaces de extraer las estructuras inherentes en las que puede encontrarse el sistema a partir de las configuraciones por las que ha evolucionado durante las simulaciones de *annealing*.

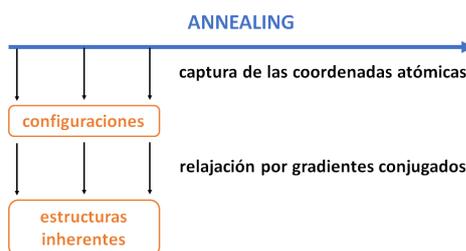


Figura 2.8: Proceso de obtención de las estructuras inherentes a partir de las configuraciones atómicas exploradas durante el *annealing*.

Una vez relajadas las configuraciones del *annealing* para obtener sus estructuras inherentes, calculamos su energía de formación ΔE_α , definida en (2.7).

Histograma de probabilidades de energías de formación visitadas

Conocidas las energías de formación de las estructuras inherentes, construimos la distribución de probabilidad $P(\beta_{sim}, \Delta E_\alpha)$ a partir del histograma de las energías visitadas. Hemos elegido un intervalo de energía $d\Delta E_\alpha$ en el histograma de $0.1 eV$, ya que es el valor elegido en los trabajos de T. Sinno *et al.* para defectos de tamaño similar. Hemos comprobado que energías menores de intervalo dan lugar a histogramas muy ruidosos, y energías mayores ocultan características relevantes de las distribuciones de probabilidad.

Determinación absoluta de la función densidad de estados, $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha)$

La función de distribución DOS $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha)$ puede ser extraída a partir de la distribución de probabilidad $P(\beta_{sim}, \Delta E_\alpha)$, tal y como habíamos visto en (2.14). Para determinar la constante C y determinar de forma absoluta la distribución $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha)$, es necesario calcular la degeneración configuracional, $g(\Delta E_\alpha^C)$, y vibracional, $\exp[-\beta\Delta F_{vib}(E_\alpha^C)]$ para un intervalo del histograma de energía $[\Delta E_\alpha^C, \Delta E_\alpha^C + d\Delta E_\alpha]$. Seleccionaremos un intervalo tal que contenga una única configuración.

El factor configuracional $g(\Delta E_\alpha^C) = N_{conf}$ es en general de orden $O(1)$ y se puede despreciar, lo cual puede comprobarse tomando el ejemplo presentado en la Ref. [36]. El defecto estudiado es un I_8 combinación de dos defectos I_4 -Arai, lo que da como resultado un defecto con una simetría muy alta. En el artículo se estima que existen unas 500 configuraciones equivalentes (N_{conf}) y la entropía configuracional de formación es $\Delta S_{conf} = \ln(N_{conf}) \sim 6k_B$. Para tener una idea de la importancia de este término, calculamos el factor TS en $F = U - TS$, que da cuenta de la contribución de la entropía al valor total de la energía libre de Helmholtz. A una temperatura de simulación $T = 1100 K$, obtenemos que $TS_{conf} \sim 0.57 eV$. En este caso, $U \sim 8.8 eV$ por lo que la reducción que introduce la entropía configuracional es pequeña [36]. Este es un caso límite con simetría excepcionalmente alta y en general la entropía configuracional será mucho menor, por lo tanto, será válido tomar $g(\Delta E_\alpha^C) \sim 1$. Utilizaremos el software FINDSYM [33] para calcular el grupo de simetría puntual de las configuraciones que estudiemos.

La degeneración vibracional se obtiene a partir de la entropía vibracional, que se calcula utilizando las frecuencias de los modos normales de vibración según (2.19).

Una vez conocidas la degeneración configuracional y la vibracional, podemos determinar de forma absoluta el valor de la función densidad de estados obtenida a partir de los histogramas de energías de formación.

Familias de defectos estudiadas

Como se comentó en la introducción, la familia de defectos que queremos caracterizar termodinámicamente es la $\{111\}$: defectos de intersticiales en silicio que crecen en planos de la familia $\{111\}$. Por ello, las configuraciones iniciales con las que comenzamos el *annealing* son defectos que pertenecen a dicha familia. Sin embargo, a lo largo de la evolución de la simulación el defecto puede abandonar esos planos. Por ello, determinaremos a qué familia pertenecen cada una de las estructuras inherentes que obtengamos.

- Familia $\{111\}$. Defectos pertenecientes al plano (111) y equivalentes.
- Familia $\{100\}$. Defectos compactos que pertenecen al plano (100) y equivalentes.
- Familia $\langle 110 \rangle$. Defectos que se encuentran en el plano (100) pero crecen en la dirección $[110]$ y equivalentes en forma de cadenas.

La clasificación en las diferentes familias de las estructuras inherentes obtenidas del *annealing* comienza con un algoritmo que compara las posiciones de los átomos en la configuración estudiada con las posiciones en la red perfecta. El programa utilizado (que se incluye en la documentación entregada) calcula, para cada átomo, la distancia a las posiciones de la red cercanas (o retículos), es decir, a las posiciones que ocupan los átomos en la red perfecta. Si la distancia de un átomo a un determinado retículo es menor que 0.7 \AA , el átomo se asocia a dicho retículo. Finalizada la asignación, tendremos retículos vacíos, a los cuáles no se ha asociado ningún átomo, y átomos desplazados, que no han podido ser asociados a ningún retículo. Una vez se han identificado los retículos vacíos y los átomos desplazados, se agrupan aquellos que están a una distancia de primeros vecinos entre sí. En la figura 2.9 se ilustra este proceso. Se muestran la red con defecto analizada frente a la red perfecta y el resultado de la comparación. En este caso, aparecen dos grupos de defectos: una cierta región desordenada y un átomo intersticial aislado.

A partir de los resultados de la identificación anterior, descartamos aquellas estructuras en las que hay más de un grupo de defectos en la supercelda, es decir, en las que el defecto inicial se ha fragmentado en varias partes separadas. A continuación, discriminamos a qué familia corresponden los defectos que sí forman un solo grupo. Para ello empleamos un criterio geométrico basado en la distancia del defecto a los planos de las familias $\{111\}$ y $\{100\}$. En el caso de la familia $\{100\}$ se trata en realidad de dos subfamilias, que distinguiremos por la distancia del defecto a la familia de rectas $\langle 110 \rangle$. Se ha desarrollado un programa (adjunto en la documentación) que permite calcular las distancias a los tres elementos anteriores (planos y rectas). El

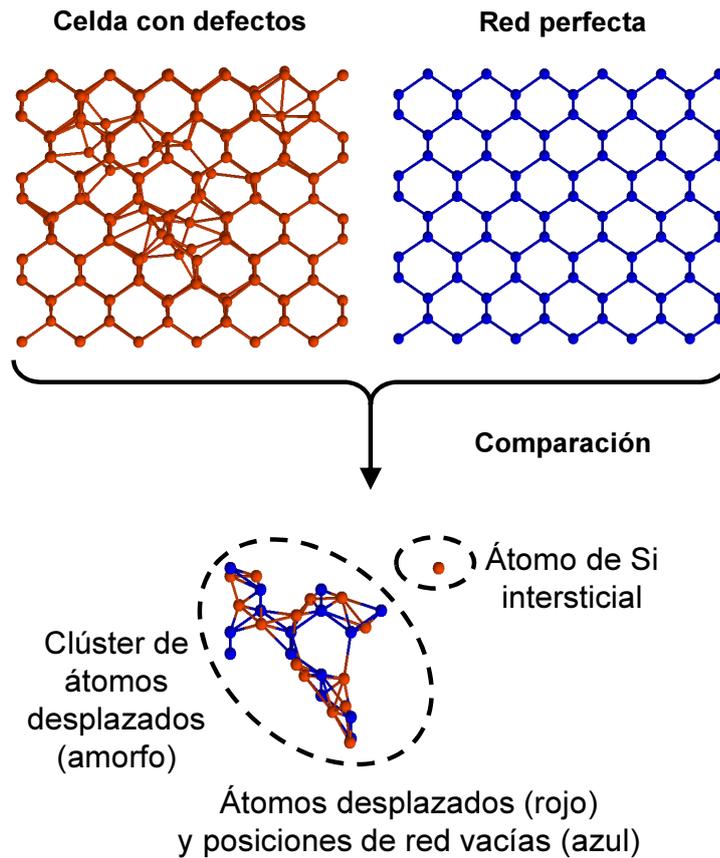


Figura 2.9: Proceso de identificación de defectos mediante la comparación de las posiciones atómicas de la supercelda que contiene los defectos con la red perfecta equivalente. Como resultado, aparecen dos grupos de defectos: un *cluster* de átomos desplazados y un átomo intersticial aislado. Se distinguen los retículos vacíos en azul y los átomos desplazados en rojo.

procedimiento para una estructura inherente que contenga un defecto I_n (n átomos intersticiales) es el siguiente.

En primer lugar, debemos determinar cuáles son los n átomos más desplazados de sus posiciones de red, pues estos serán los que correspondan a los intersticiales del defecto. Para ello, se calcula la distancia de cada uno de los átomos del grupo de defectos a la posición reticular de la red más cercana y se seleccionan aquellos n átomos para los cuales esta distancia sea mayor. Una vez aislados los átomos más desplazados, calculamos el centro de masas de este conjunto. A partir de este momento, el vector posición de cada átomo $\mathbf{r} = (x, y, z)$ estará referido a dicho centro de masas.

Los planos están definidos por la ecuación $Ax + By + Cz = 0$, donde $[A, B, C]$ es la dirección cristalográfica perpendicular al plano. Tenemos dos familias de planos, cada una definida por una serie de posibles direcciones que se listan a continuación.

- Familia $\{100\}$: $[1\ 0\ 0]$, $[0\ 1\ 0]$, $[0\ 0\ 1]$ (figura 2.10).
- Familia $\{111\}$: $[1\ 1\ 1]$, $[\bar{1}\ 1\ 1]$, $[1\ \bar{1}\ 1]$, $[\bar{1}\ \bar{1}\ 1]$ (figura 2.11).

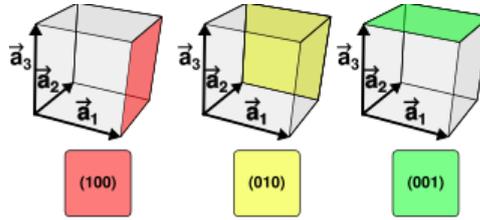


Figura 2.10: Visualización de los planos de la familia $\{100\}$.

Tenemos por lo tanto dos familias de planos j , donde $j = 0$ representa la familia $\{100\}$ y $j = 1$ la familia $\{111\}$. Para cada familia, el número de planos equivalentes que las definen son 3 y 4, respectivamente. Estas direcciones se identifican con el índice k .

La distancia de cada átomo i del defecto al plano k de la familia j es:

$$d_{jki} = \left| \frac{A_{jk}x_i + B_{jk}y_i + C_{jk}z_i}{\sqrt{A_{jk}^2 + B_{jk}^2 + C_{jk}^2}} \right| \quad (2.23)$$

$i = 0, \dots, n - 1$; $j = 0, 1$; $k = 0, 1, 2, 3$.

Después, hacemos el promedio a los n átomos del defecto.

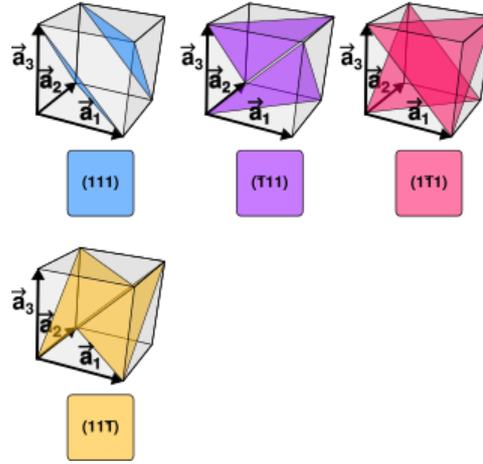


Figura 2.11: Visualización de los planos de la familia $\{111\}$.

$$d_{jk} = \frac{\sum_{i=0}^{n-1} d_{jki}}{n} \quad (2.24)$$

Finalmente, seleccionamos la distancia mínima para cada familia.

$$d_j = \min(d_{jk}; k) \quad (2.25)$$

El resultado final serán dos valores, uno para cada una de las familias de planos. El plano para el cual la distancia al defecto sea menor, será aquel en el que se encuentra el defecto. De forma adicional, imponemos una cierta tolerancia al valor máximo de estas distancias para hacer la asignación. Los valores elegidos para las tolerancia se detallan en la tabla 2.1. Así podremos descartar los defectos que no pertenecen a ninguno de los dos planos anteriores.

Para el cálculo de las distancias a la familia de rectas $\langle 110 \rangle$ realizamos un proceso similar. Ahora podemos prescindir del índice j , pues trabajamos exclusivamente con una familia. Las rectas vienen definidas por una dirección $[ABC]$ dada por el vector $\mathbf{u}_k = (A, B, C)$. Para la familia considerada, las posibles direcciones, son: $[1\ 1\ 0]$, $[1\ \bar{1}\ 0]$, $[1\ 0\ 1]$, $[1\ 0\ \bar{1}]$, $[0\ 1\ 1]$, $[0\ 1\ \bar{1}]$.

La distancia de cada átomo i a la rectas k se calcula como:

$$d_{ki} = \frac{|\mathbf{u}_k \times \mathbf{r}_i|}{|\mathbf{u}_k|} \quad (2.26)$$

De nuevo, hacemos el promedio a todos los átomos del defecto.

$$d_k = \frac{\sum_{i=0}^{n-1} d_{ki}}{n} \quad (2.27)$$

Y de estas distancias, seleccionamos la mínima.

$$d = \min(d_k; k) \quad (2.28)$$

La distancia a la recta [110] nos permitirá distinguir en dos familias aquellos defectos que cumplan la condición de pertenencia al plano {100}. Los defectos para los que la distancia a la familia de rectas [110] sea menor que la tolerancia establecida (ver tabla 2.1), serán cadenas < 110 >. Si por el contrario no cumplen dicha condición, serán defectos compactos {100}.

Las tolerancias establecidas en la asignación de defectos, tanto en el caso de distancias a planos como en el de las rectas, son tales que la identificación de las estructuras inherentes obtenidas de los *annealings* sea óptima. Los valores elegidos pueden verse en la 2.1.

n	d/Å		
	Planos {111}	Planos {100}	Rectas < 110 >
5	1.069	0.897	1.582
7	0.029	0.595	1.705
10	0.026	0.613	1.851
14	0.026	0.801	1.866

Tabla 2.1: Asignación de defectos a las familias: distancia máxima permitida a los elementos correspondientes para cada tamaño de intersticial n .

El procedimiento descrito para calcular distancias a planos y rectas se modifica ligeramente en el caso particular de los defectos I_5 . Para este tipo de defectos, se da la circunstancia de que existen algunos átomos muy desplazados que compiten con los del defecto en el algoritmo que selecciona los n átomos más desplazados. Con el objetivo de identificar el plano correctamente, hacemos los cálculos para un conjunto de 8 átomos (5 intersticiales del defecto y 3 átomos próximos al defecto con gran desplazamiento respecto a la posición reticular). En la figura 2.12 se muestran los átomos que se identifican como defecto en el caso original, donde solo se seleccionan los 5 átomos más desplazados, y al ampliar este conjunto a 8 átomos. El área delimitada por la línea de puntos indica dónde se encuentra el defecto, que en esta vista se encuentra de perfil. Se puede observar que, en ambos, uno de los átomos del defecto queda sin identificar. Sin embargo, los tres átomos adicionales que aparecen en la figura de la derecha se encuentran en el mismo plano que el defecto. Por lo tanto, el algoritmo calculará la distancia al plano que pasa

por el centro del conjunto total, y el defecto se asignará a la familia correcta.

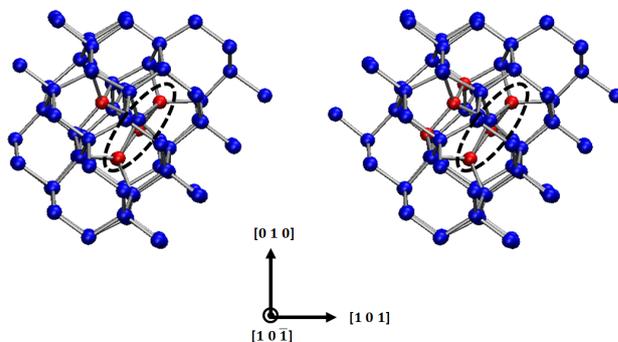


Figura 2.12: Algoritmo de identificación de familias. Átomos más desplazados identificados (rojo) y átomos de la red vecinos (azul) para el defecto I_5 .

Una vez tengamos las estructuras inherentes diferenciadas en familias según la geometría del defecto que contienen, estudiaremos cada una de forma independiente.

2.2 Caracterización electrónica

El segundo tipo de simulaciones de las que podemos hacer uso son las simulaciones de primeros principios o *ab initio*, basadas en la mecánica cuántica. En ellas utilizamos la Teoría del Funcional de Densidad (DFT) [53]. La magnitud fundamental en esta teoría es la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, que determina la probabilidad de encontrar cualquiera de los electrones que forman el sistema dentro del elemento de volumen $d\mathbf{r}$. Esta densidad determina unívocamente el hamiltoniano y por lo tanto todas las propiedades del sistema. Además, el funcional que proporciona la energía del estado fundamental del sistema da como resultado la energía más baja si y solo si la densidad dada es la del estado fundamental. Es decir, minimizando la energía total del sistema, podremos obtener el estado fundamental de la celda de simulación considerada.

El código utilizado para este tipo de simulaciones es el software *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) [54]. En nuestras simulaciones hemos empleado los pseudopotenciales PBE-PAW [55, 56]. Las superceldas caracterizadas son las mismas que en el caso de dinámica molecular (ver figura 2.6), aunque el número de átomos que se pueden incluir es más reducido en el caso de DFT debido a un mayor coste computacional. En nuestro

caso, se trata de superceldas cúbicas de dimensiones $5 \times 5 \times 5$, es decir, 1000 átomos en el caso de la red perfecta sin defectos y $N = (1000 + n)$ para la supercelda que contiene el defecto con n átomos intersticiales. El parámetro de red es $a = 5.469 \text{ \AA}$. Hemos utilizado un corte de energía para la base de ondas planas de 350 eV y para describir el espacio recíproco hemos empleado únicamente el punto Γ .

Para los defectos estudiados, se consideran configuraciones con diferente carga electrónica. Las configuraciones neutras ($Q = 0$) contienen $4N$ electrones, puesto que cada átomo de silicio dispone de 4 electrones de valencia. Las configuraciones con carga $Q = +1$ son aquellas en las que se ha eliminado un electrón del total. Para las configuraciones $Q = -1$ se añade un electrón.

La primera magnitud que se puede conocer a partir de las simulaciones *ab initio* es la energía de formación del defecto. A partir de la energía de formación de las configuraciones cargadas, también podremos calcular los niveles de transición de carga.

2.2.1 Energía de formación

La energía de formación de un defecto con un número n de intersticiales, $E_f(I_n)$, se calcula en forma de diferencia entre la energía de una supercelda que contiene al defecto, E^D , y una supercelda perfecta, E^P [57].

$$E_f(I_n) = E^D - N \frac{E^P}{N^P} \quad (2.29)$$

donde E^D y E^P son la energía de la supercelda con defecto y la supercelda perfecta, respectivamente. La supercelda con defecto contiene N átomos y la supercelda perfecta, N^P (siendo $N = N^P + n$). Esta definición es equivalente a la empleada en dinámica molecular (2.7).

En el caso de superceldas con carga Q , aparece otro término en la energía de formación, que será positivo o negativo en función de la carga, y que representa la energía del electrón que se añade o se quita.

$$E_f(I_n) = E^D - \left[N \frac{E^P}{N^P} - Q(\epsilon_F + \epsilon_V) \right] \quad (2.30)$$

donde ϵ_F es la energía del nivel de Fermi relativa al máximo de la banda de valencia y ϵ_V el máximo de la banda de valencia (ambas calculadas en la red perfecta neutra).

2.2.2 Correcciones a la energía de formación en simulaciones *ab initio*

En la definición anterior de la energía de formación deben aplicarse varias correcciones al valor obtenido en las simulaciones.

La primera corrección es consecuencia de la interacción electrostática entre imágenes periódicas cargadas [58], que afecta únicamente a configuraciones con $Q \neq 0$. Debido a la aplicación de condiciones periódicas de contorno, tendríamos una red infinita de cargas Q . Para evitar una divergencia en la energía de autointeracción, se distribuye una carga $-Q$ de forma homogénea en todo el espacio, lo que se conoce como *jellium background*. La corrección para la energía electrostática en este sistema (carga Q en un entorno homogéneo de carga $-Q$) es la siguiente:

$$E_{corr}^{ele} = \frac{e^2 Q^2}{L\epsilon} \alpha \quad (2.31)$$

donde α es la constante de Madelung para un sistema cúbico [59]. Las simulaciones con VASP proporcionan directamente el factor anterior fijando el parámetro $LDIPOL = TRUE$ en el fichero de entrada. El valor dado hay que reescalarlo teniendo en cuenta la permitividad relativa del medio ($\epsilon_{Si} = 11.7$).

De forma adicional, debemos tener en cuenta que entre las celdas de simulación existen diferencias en las referencias de energías. Estas diferencias se manifiestan en dos magnitudes: el potencial electrostático y la energía electrónica. En la figura 2.13 se representan estas dos magnitudes y el término de corrección que es necesario incluir.

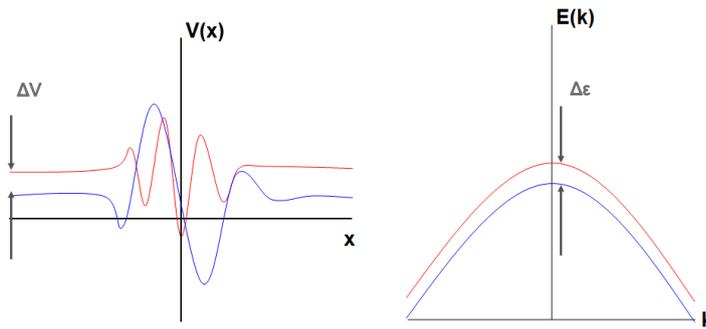


Figura 2.13: Correcciones a la energía de formación en las simulaciones *ab initio*: referencias de energía en la red perfecta y con defecto. En la figura de la izquierda aparecen la diferencia de potencial ΔV en zonas no perturbadas. En la figura de la derecha se representa la energía $\Delta\epsilon$ necesaria para alinear las bandas.

Entre el potencial electrostático en zonas no perturbadas de la supercelda perfecta y de la supercelda con defecto puede haber una diferencia ΔV . Para cuantificar esta diferencia, calculamos el potencial electrostático promedio en una esfera de radio $a/8$ en una zona intersticial alejada del defecto, y en la misma zona de la supercelda perfecta.

Además, existe una falta de alineamiento entre las bandas de energía de las dos superceldas (perfecta y con defecto), que se manifiesta como una diferencia de energía entre el máximo de las bandas de valencia en el punto Γ de la supercelda perfecta (cSi) y de la supercelda con defecto (d):

$$\Delta\epsilon = \epsilon_v^\Gamma(d) - \epsilon_v^\Gamma(cSi) \quad (2.32)$$

Teniendo todos estos factores de corrección en cuenta, la energía de formación del defecto se reescribe como:

$$E_f(I_n) = E^D - \left[N \frac{E^P}{NP} - Q(\epsilon_F + \epsilon_V + \Delta\epsilon) \right] + E_{corr}^{ele} + \Delta V \quad (2.33)$$

2.2.3 Niveles de transición de carga

Una vez conocidas las energías de formación de las configuraciones cargadas, $E_f(+)$, $E_f(-)$, y la configuración neutra, $E_f(0)$, calculamos los niveles de transición de carga. Estos son los valores del nivel de Fermi ϵ_F en los que coincide la energía de formación del defecto en dos estados de carga diferentes. El nivel de transición $\epsilon(q_1/q_2)$ entre la zona de carga q_1 y la de carga q_2 se define (relativa a la banda de valencia) como:

$$\epsilon(q_1/q_2) - \epsilon_V = \frac{E_f(q_1) - E_f(q_2)}{q_2 - q_1} \quad (2.34)$$

Con esta definición obtendremos los niveles de transición de carga $\epsilon(-/+)$, $\epsilon(-/0)$ y $\epsilon(+/0)$, donde $+$ y $-$ se refieren al valor de la carga $Q = +1$ y $Q = -1$, respectivamente.

Capítulo 3

Resultados

A continuación se exponen los resultados obtenidos para los diferentes defectos analizados (defectos de intersticiales I_5 , I_7 , I_{10} e I_{14} de la familia $\{111\}$, ver figura 1.5), cuya elección se justifica en la introducción.

3.1 Caracterización termodinámica

Tal y como se expone en el capítulo donde se describe la metodología, la caracterización termodinámica de los defectos se realiza a través de simulaciones de *annealing*.

Las configuraciones iniciales de las que parten las cuatro simulaciones (una para cada defecto I_n estudiado) son superceldas de silicio en las que los defectos se encuentran en el plano $\{111\}$, tal y como se muestra en la figura 1.5. Las energías de formación de estas configuraciones obtenidas con el potencial de Tersoff mediante minimizaciones por gradientes conjugados se muestran en la tabla 3.1.

A lo largo del *annealing* dejaremos al sistema evolucionar manteniendo constante el número total de átomos, el volumen y la temperatura. El defecto irá pasando por diferentes configuraciones y es posible que abandone la familia de planos inicial $\{111\}$ para pasar a otra o incluso que adopte configuraciones amorfas. Durante esta evolución capturamos periódicamente las coordenadas atómicas. Al finalizar el *annealing*, ejecutamos una relajación por gradientes conjugados de cada una de las configuraciones almacenadas para obtener las estructuras inherentes por las que ha pasado el sistema a lo largo de la simulación y sus energías. A partir de estas energías calculamos la energía de formación ΔE_α de cada estructura inherente sin más que referirlas a la energía de la red perfecta. Al mismo tiempo, clasificamos las estructuras inherentes encontradas en familias de defectos: $\{111\}$, $\{100\}$ y

$\langle 110 \rangle$. En las figuras 3.1 y 3.2 se muestra como ejemplo la energía de formación de las estructuras inherentes a través de las cuales han evolucionado los defectos I_5 y I_{10} en las simulaciones de annealing. Representamos las energías de estructuras pertenecientes a cada una de las tres familias así como las energías de las estructuras que no han sido identificadas con ninguna de las tres familias. Además, indicamos la energía de la estructura inicial con la que comienza el *annealing*.

n	$\Delta E/eV$
5	11.608
7	14.553
10	18.601
14	23.994

Tabla 3.1: Energías de formación de las configuraciones iniciales de los defectos de intersticiales I_n . Calculadas mediante gradientes conjugados utilizando el potencial empírico de Tersoff.

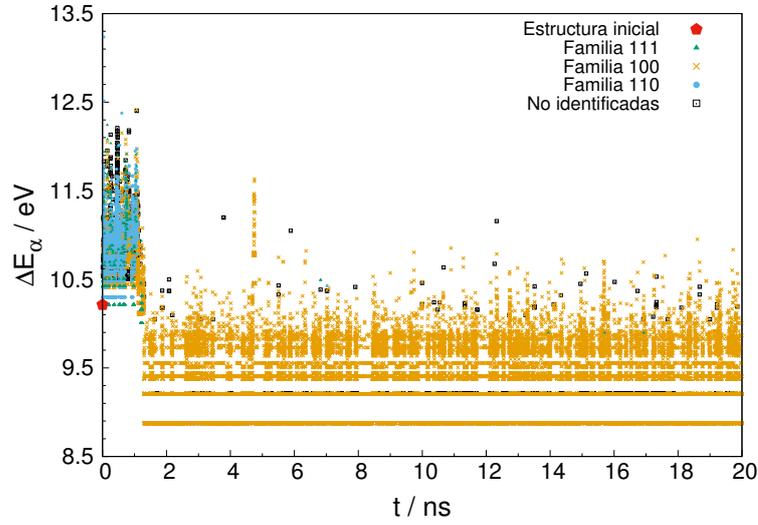


Figura 3.1: Energía de formación de las estructuras inherentes visitadas por el defecto I_5 en función del tiempo de simulación. Representamos las energías de las familias $\{111\}$, $\{100\}$ y $\langle 110 \rangle$ junto con las del conjunto total de estructuras. Se indica también la energía de la estructura inicial

En las dos figuras 3.1 y 3.2 hay líneas bien definidas, que corresponden a las energías (normalmente bajas) de estructuras inherentes muy concretas

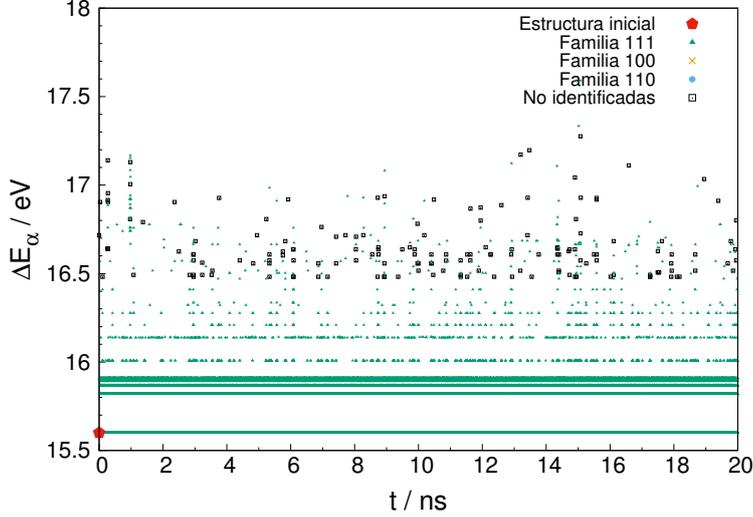


Figura 3.2: Energía de formación de las estructuras inherentes visitadas por el defecto I_{10} en función del tiempo de simulación. Representamos las energías de las familias $\{111\}$, $\{100\}$ y $\langle 110 \rangle$ junto con las del conjunto total de estructuras. Se indica también la energía de la estructura inicial.

que se visitan un gran número de veces a lo largo de la simulación. Para energías más altas, hay una nube de puntos con mayor variedad de energías y en la que son más frecuentes las estructuras no identificadas con ninguna de las familia de defectos estudiadas.

Podemos observar que el defecto I_5 abandona rápidamente (aproximadamente tras el primer nanosegundo de simulación) su configuración inicial de la familia $\{111\}$ para pasar a defectos $\{100\}$, que poseen menor energía de formación. A partir de este instante, la mayor parte del tiempo se encuentra con estructuras de energías 8.8 y 9.2 eV, visitando puntualmente otras estructuras de mayor energía en este mismo plano.

En el caso del defecto I_{10} se pone de manifiesto la estabilidad de la configuración inicial. Este defecto pasa la mayor parte de la simulación en la familia de planos $\{111\}$ y con la estructura de energía $\Delta E_\alpha \sim 15.6 eV$. También evoluciona a otras estructuras de mayor energía en algunas ocasiones, pero apenas sin abandonar el plano $\{111\}$.

A partir de las energías de formación ΔE_α (que se observan en las figuras 3.1 y 3.2 para los casos I_5 e I_{10}) construimos los histogramas que

nos darán la probabilidad de encontrar al sistema en una estructura inherente con energía de formación ΔE_α , lo que corresponde a la distribución de probabilidad $P(\beta, \Delta E_\alpha)$ definida en (2.13). En las figuras 3.3 - 3.6 se representan, en escala semilogarítmica, los histogramas de energías de formación obtenidos para cada defecto I_n , con $n = 5, 7, 10, 14$. De forma similar que en la evolución de la energía de formación mostrada anteriormente, distinguimos las tres familias monitorizadas. Además representamos el total de estructuras posibles (a diferencia de las figuras 3.1 y 3.2 donde se distinguían solo las estructuras no identificadas). También se indica el intervalo de energía al que pertenece la configuración inicial con la que comienza el *annealing*.

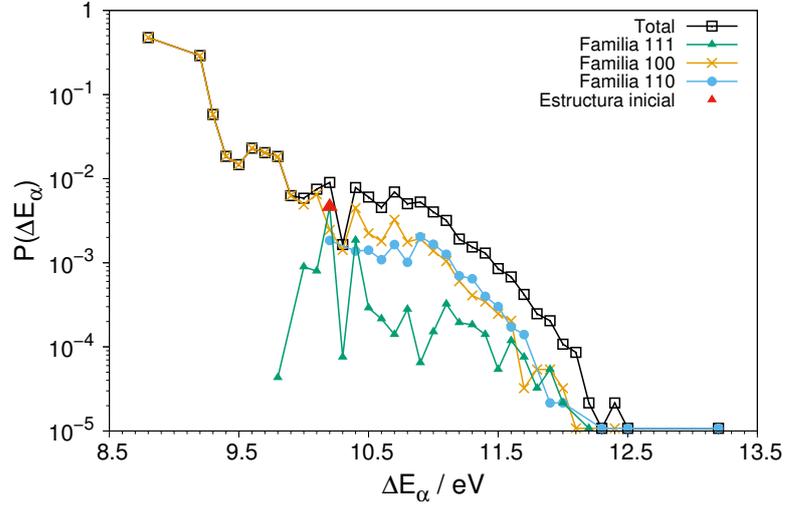
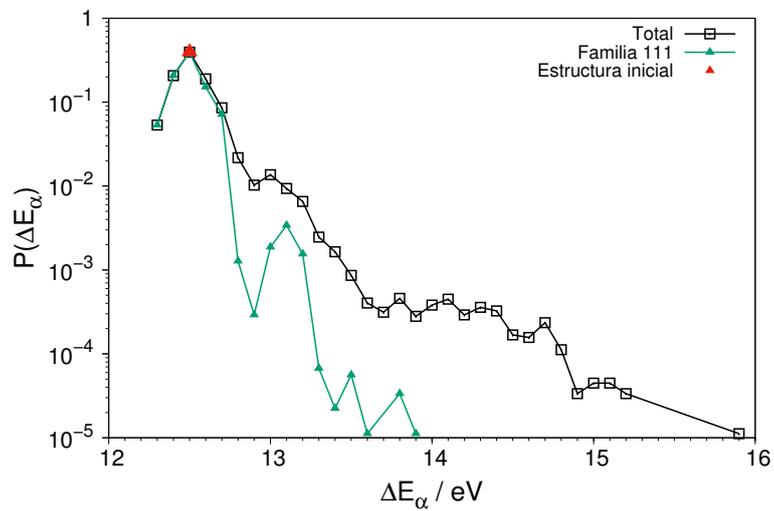
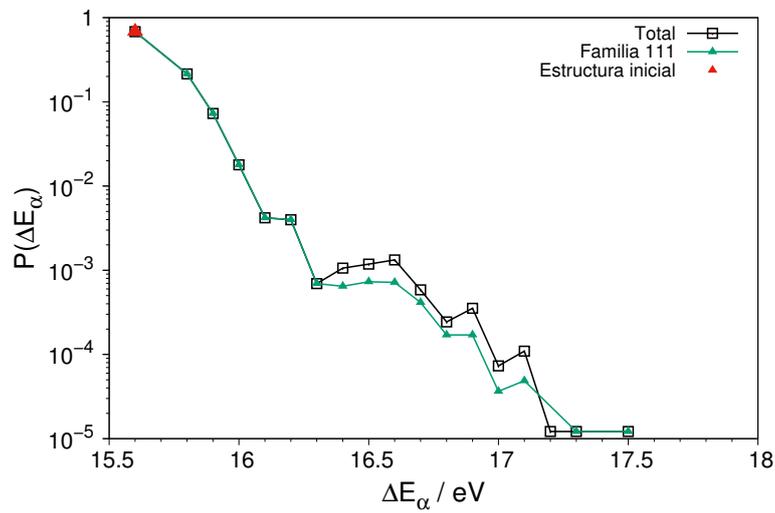


Figura 3.3: Histograma de energías de formación. Defecto I_5 .

El comportamiento general de la probabilidad en función de la energía de formación es el que cabría esperar: para energías altas, la probabilidad de encontrar una estructura inherente con una determinada energía de formación decrece con la energía, pues no es probable encontrar defectos cuya formación requiera gran cantidad de energía. Para los defectos estudiados observamos dos tendencias generales: por una parte, el defecto I_5 evoluciona a través de diferentes familias de defectos, mientras que los defectos I_7 , I_{10} e I_{14} se mantienen en la familia inicial $\{111\}$ durante la mayor parte de la simulación.

A continuación comentamos los detalles particulares para cada defecto.

Figura 3.4: Histograma de energías de formación. Defecto I_7 .Figura 3.5: Histograma de energías de formación. Defecto I_{10} .

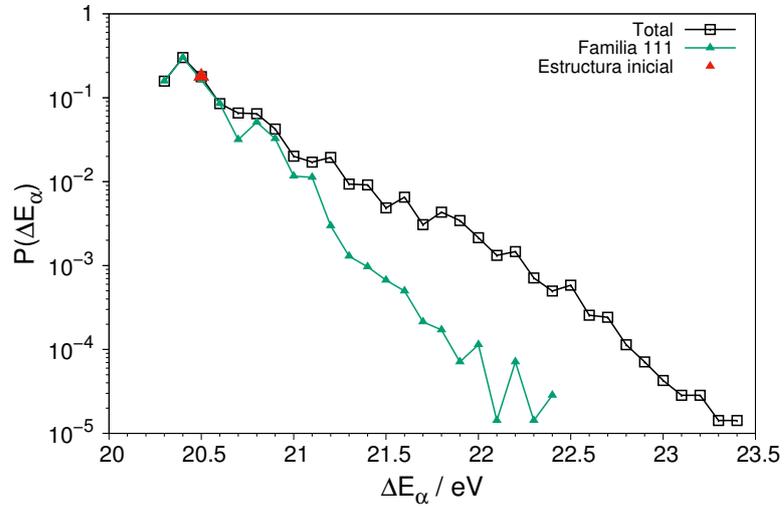


Figura 3.6: Histograma de energías de formación. Defecto I_{14} .

- Defecto I_5 . Se visitan configuraciones de las tres familias de defectos, pues al ser un defecto pequeño tiene mayor facilidad para alternar entre diferentes estructuras. A pesar de ello, la familia que domina ($\sim 70\%$ del total de configuraciones) es la $\{100\}$. Las dos estructuras observadas con menor energía son las más probables (representan un 67% del total). En estas configuraciones el defecto I_5 puede verse como un I_4 Arai, más un átomo intersticial que se encuentra alrededor de éste. En la figura 3.7 se muestra la configuración que corresponde a $\Delta E_\alpha = 8.8 eV$ (primer punto del histograma).
- Defecto I_7 . La configuración inicial ($\Delta E_\alpha \sim 12.5 eV$) resulta ser la más probable ($\sim 40\%$), junto con otras dos estructuras también $\{111\}$ de energías 12.4 y $12.6 eV$ cuya probabilidad es $\sim 20\%$. La estructura de menor energía es sin embargo muy poco probable, $\sim 5\%$. En el rango de energías más altas (mayores de $14 eV$) las configuraciones no están asociadas a ninguna familia, pero este conjunto representa menos de un 0.3% del total.
- Defecto I_{10} . En este defecto la configuración inicial es la de menor energía y a la vez la más probable ($\sim 68\%$). Para energías mayores, la probabilidad decrece rápidamente, y la probabilidad de encontrar al

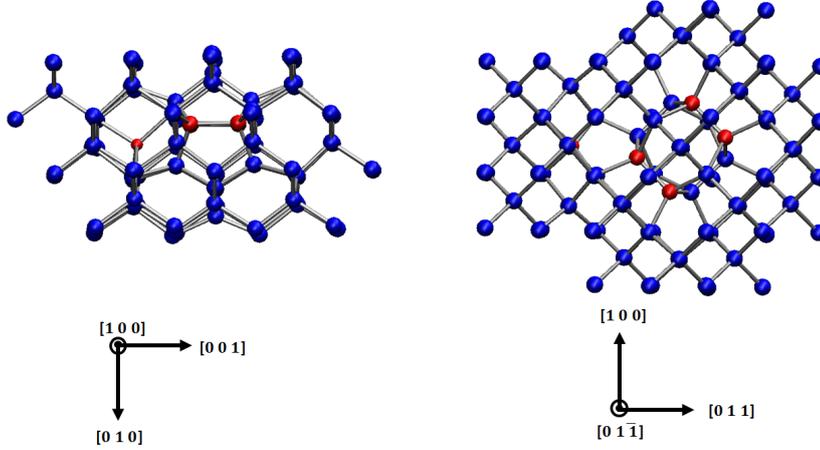


Figura 3.7: Defecto I_5 . Estructura inherente con energía de formación $\Delta E_\alpha \sim 8.8 eV$. Se identifican los 4 átomos que forman el defecto I_4 Arai y el átomo intersticial que se sitúa junto a este para conformar el I_5 .

defecto en una estructura inherente con una energía mayor de $16 eV$ es menor del 1%.

- Defecto I_{14} . Para este defecto, la configuración inicial no resulta ser la más probable. Esto nos sirve como confirmación de que las estructuras con las que comenzamos los *annealings* no condicionan las estructuras de la familia que se pueden visitar a lo largo de las simulaciones. La simulación muestra que existe otra configuración termodinámicamente más favorable. En este caso, el defecto se encuentra con energías entre 20.3 y $20.5 eV$ durante la mayor parte del tiempo ($\sim 62\%$).

De los resultados anteriores se observa que no siempre la configuración con menor energía de formación ΔE_α es la más probable, como se ha evidenciado para los defectos I_7 e I_{14} . Para ilustrarlo, hemos analizado el caso del defecto I_7 . En particular, hemos calculado la entropía de las estructuras de energías ΔE_α 12.3 y $12.5 eV$, que son la de energía más baja y la más probable, respectivamente. Estas estructuras no tienen simetría, por lo que su entropía configuracional de formación ΔS_{conf} es nula. Por lo tanto, calculamos únicamente la entropía vibracional de formación ΔS_{vib} . En la tabla 3.2 puede verse que, de las dos estructuras comparadas, la menos favorable energéticamente es, sin embargo, la que tiene mayor entropía. Esto hace que la contribución de la entrópica a la energía libre de Helmholtz $F = U - TS$ sea mayor para el defecto con más energía de formación, lo que explica su mayor frecuencia de aparición. Por lo tanto, son los efectos entrópicos los que hacen que configuraciones con mayor energía de formación sean las más frecuentes.

$\Delta E_\alpha/eV$	$\Delta S_{vib}/k_B$
12.5	18.4
12.3	16.3

Tabla 3.2: Energía de formación y entropía de formación de la configuración más estable $\Delta E_\alpha = 12.5 eV$ y la más favorable energéticamente $\Delta E_\alpha = 12.3 eV$.

Tal y como se explicó en el apartado de la metodología 2, una vez que disponemos de los histogramas de probabilidades se puede calcular la función densidad de estados absoluta $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha)$ (2.11). Para ello debemos escoger un intervalo de energía en el histograma que contenga una única estructura inherente ΔE_α^C y calcular el valor $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha^C)$ para esta estructura. Para el caso de los defectos I_5 , I_7 e I_{10} nos hemos fijado en el intervalo que corresponde a la menor energía de los histogramas de probabilidades. En estos casos estos intervalos contienen las configuraciones de menor energía encontradas pero que tienen frecuencias de aparición de entre el 5 y el 70 %. En el caso del I_{14} nos hemos fijado en el intervalo $\Delta E_\alpha = 20.4 eV$, en el que coexisten tres tipos de configuraciones con energías 20.445, 20.449 y 20.499 eV, cuyas estructuras se diferencian muy poco entre sí (un único átomo tiene posiciones ligeramente diferentes en cada una de ellas, por lo que pueden considerarse como una única estructura inherente). Vamos a emplear como referencias dos de estas configuraciones: las que tienen energía 20.445 y 20.499 eV.

En la tabla 3.3 presentamos los intervalos de energía usados para determinar $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha)$ de forma absoluta para los distintos tamaños de defectos de intersticiales. También incluimos el grupo de simetría puntual de los defectos utilizados para determinar de forma absoluta $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha^C)$. Esta simetría es mucho menor que la del I_4 Arai cuyo grupo de simetría puntual es el D_{2d} . En la discusión del apartado 2.1.1 se consideró la entropía configuracional del I_4 Arai despreciable, haciéndose $g(\Delta E_{I_4 Arai}) = 1$. Siguiendo el mismo razonamiento, los defectos de la tabla 3.3 al tener menor simetría también tendrán una entropía configuracional despreciable y por lo tanto se podrá considerar $g(\Delta E_\alpha^C) = 1$. Respecto a la entropía vibracional de los defectos de la tabla 3.3, ésta se calcula a partir de las frecuencias de sus modos normales de vibración según (2.19). Los valores obtenidos se indican en la tabla 3.3.

Después de referenciar la función densidad de estados a los valores anteriores, obtenemos la función de manera absoluta. En las figuras 3.8 - 3.11 se muestran las funciones obtenidas. En cada una de ellas, el punto señalado con un círculo representa la estructura inherente utilizada como referencia.

I_n	Grupo de simetría	ΔE_α^C (eV)	$\Delta S_{vib}(\Delta E_\alpha^C)/k_B$	$\mathcal{G}(\Delta E_\alpha^C)$
I_5	C_1	8.8	24.045	2.77×10^{10}
I_7	C_s	12.3	16.276	1.17×10^7
I_{10}	C_i	15.6	45.793	7.72×10^{19}
I_{14}	C_1	20.445	50.896	1.27×10^{22}
	C_2	20.499	62.861	2.00×10^{27}

Tabla 3.3: Estructuras inherentes elegidas para determinar de manera absoluta la función densidad de estados: intervalo de energía de formación ΔE_α^C , grupo de simetría puntual calculado con FINDSYM, entropía vibracional de formación $\Delta S_{vib}(\Delta E_\alpha^C)/k_B$ y función densidad de estados $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha^C) = \exp(\Delta S_{vib}(\Delta E_\alpha^C)/k_B)$.

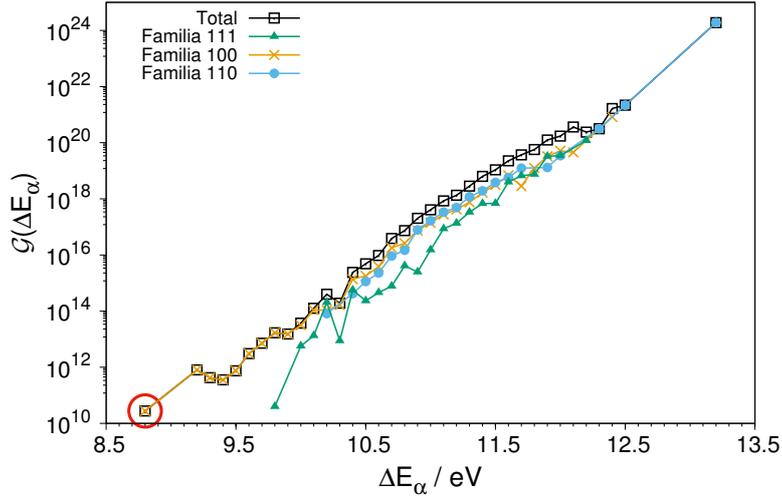


Figura 3.8: Función densidad de estados determinada de forma absoluta. Defecto I_5 .

Para el caso del defecto I_5 , la estructura inherente que hemos empleado como referencia para calcular $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha^C)$ es la visualizada en la figura 3.7. Habíamos encontrado que esta estructura podía entenderse como un defecto I_4 Arai más un átomo intersticial a su lado. El valor de $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha^C)$ que hemos obtenido tras considerar la entropía vibracional de esta configuración es de 2.77×10^{10} , cuyo orden de magnitud es similar al que T. Sinno evaluó para el defecto I_4 Arai ($\Delta S_{vib} \approx 25k_B$, $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha^C) \sim 10^{11}$, [34]). Lo que nos sugiere

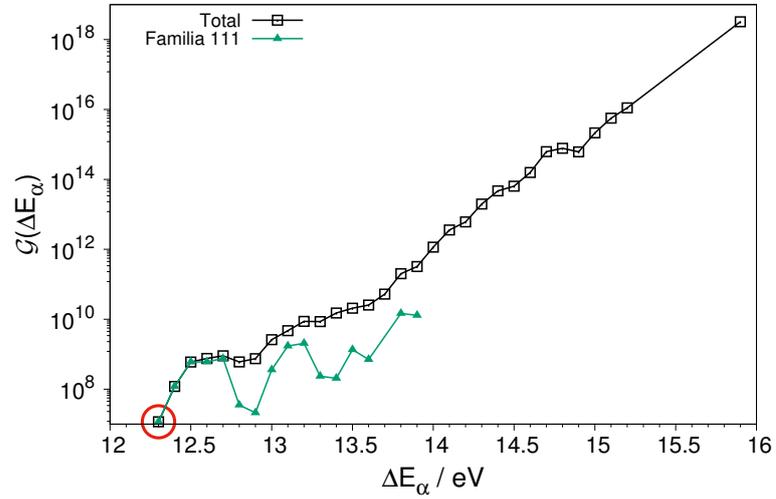


Figura 3.9: Función densidad de estados determinada de forma absoluta. Defecto I_7 .

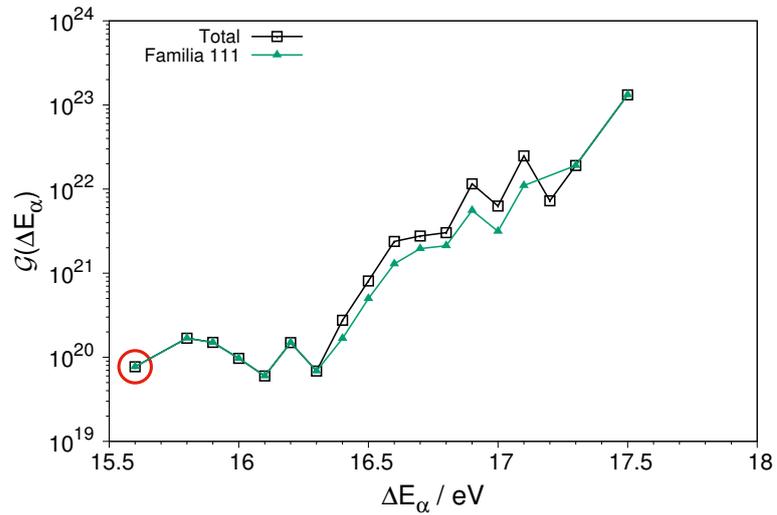


Figura 3.10: Función densidad de estados determinada de forma absoluta. Defecto I_{10} .

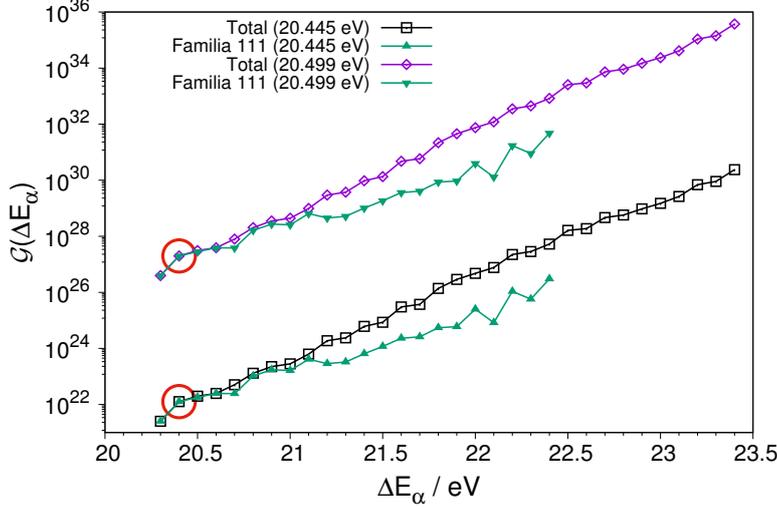


Figura 3.11: Función densidad de estados determinada de forma absoluta. Defecto I_{14} . Se especifica entre paréntesis la energía de formación de la estructura inherente utilizada como referencia.

que nuestra estimación es correcta. El mismo procedimiento fue aplicado para los defectos I_7 e I_{10} , obteniéndose los valores de $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha^C)$ mostrados en la tabla 3.3.

Sin embargo, las configuraciones elegidas para el caso del defecto I_{14} , pese a tener energías muy próximas, poseen entropías vibracionales muy diferentes que hacen que el valor de $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha^C)$ calculado difiera en cinco órdenes de magnitud. Esto dificulta la determinación de forma absoluta de la función de densidad de estados, como se muestra en la figura 3.11. Por tanto, la metodología ISL no nos garantiza un cálculo fiable de la energía libre de formación de Helmholtz ΔF (a través de (2.12)), dada la incertidumbre que tenemos en el cálculo de la densidad de estados absoluta.

Por otro lado, otro de los objetivos del TFG era determinar los posibles mecanismos de crecimiento de defectos a través de las diferentes familias, a partir de la evaluación de su energía libre de formación de Helmholtz ΔF . Sin embargo, además de las dificultades que hemos encontrado para determinar de forma absoluta $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha)$, en las simulaciones del I_7 , I_{10} e I_{14} no se visitan otras familias aparte de la $\{111\}$. Por lo tanto, no podríamos hacer una comparativa de las tres familias desde el punto de vista termodinámico. Para ello sería necesario realizar nuevas simulaciones de *annealing* en las que

partiéramos de configuraciones iniciales en familias diferentes de la $\{111\}$. En este caso surgiría una dificultad adicional para poder correlacionar las distribuciones de probabilidad de las diferentes configuraciones visitadas en las diferentes simulaciones de *annealing*.

No obstante, al analizar el histograma de distribución de probabilidades del defecto I_7 encontramos que el análisis de la entropía vibracional nos permitió entender que configuraciones con mayor energía de formación eran más frecuentes. Teniendo esto en cuenta, hemos aproximado la energía libre de Helmholtz de formación de las diferentes familias de defectos de intersticiales como $\Delta F \simeq \Delta E - T\Delta S_{vib}$, despreciando otras contribuciones entrópicas, para obtener una idea de la estabilidad termodinámica de cada familia de defectos. La energía de formación ΔE se extrae de las presentadas en la figura 1.4. La entropía vibracional de formación (representada en la figura 3.12) se calcula a partir de los modos normales de vibración de los defectos de las diferentes familias en los tamaños indicados en la figura 1.4.

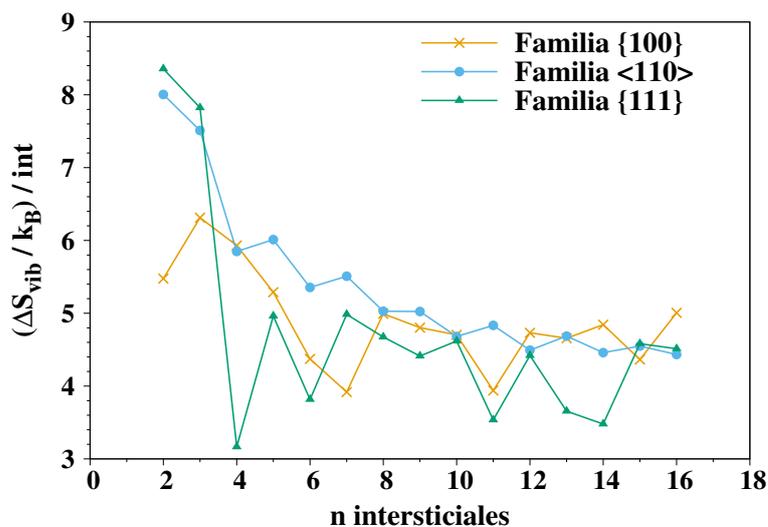


Figura 3.12: Entropía vibracional de formación por intersticial en función del número de átomos intersticiales del defecto.

En la figura 3.12 podemos observar que para cada familia existen tamaños de intersticiales para los cuales la entropía vibracional presenta un máximo. Para las familias $\{100\}$ y $\langle 110 \rangle$ estos máximos corresponden a números de átomos intersticiales impares, mientras que para la familia $\{111\}$ sucede lo contrario, y son los números de intersticiales pares los que presentan una entropía más alta en general. A pesar de las fluctuaciones, a entropía vi-

bracional de formación decrece con el tamaño del defecto. Además, para todos los tamaños (salvo 4, 10, 12, 14 y 16) los defectos $\{111\}$ poseen menor entropía que sus equivalentes de otras familias.

Combinando la figura 1.4 con la 3.12 obtenemos la energía libre de formación de Helmholtz por intersticial para la temperatura de *annealing*.

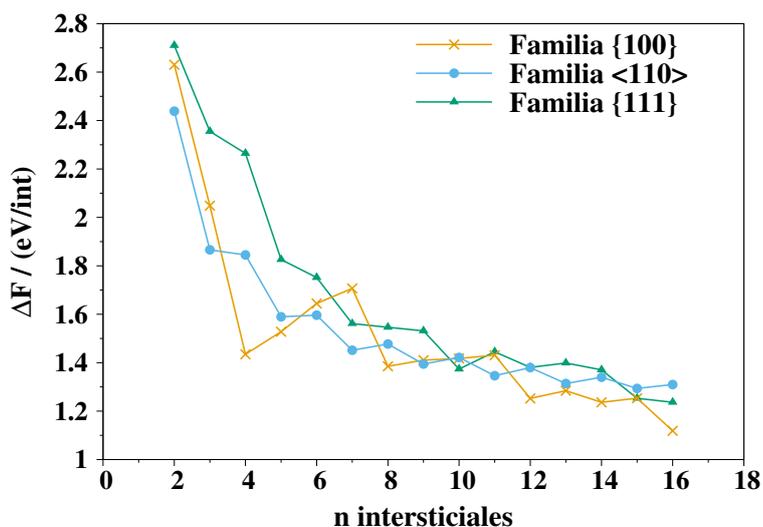


Figura 3.13: Energía libre de Helmholtz de formación por intersticial en función del número de átomos intersticiales del defecto. $T = 1200$ K.

Para un defecto I_n , la configuración más favorable termodinámicamente será aquella para la cual la energía libre de Helmholtz de formación ΔF sea la mínima. Podemos observar que para casi todos los tamaños de defectos considerados, las familias $\{100\}$ y $\langle 110 \rangle$ son las más favorables. La familia $\{111\}$ presenta valores superiores en casi todos los casos salvo en dos de ellos: para el defecto I_{10} es la estructura con menor ΔF y para el I_{15} es prácticamente idéntica a la de las otras dos familias.

Existe un caso particular que cabe destacar: el defecto I_4 de la familia $\{100\}$. Para este defecto, la energía libre de Helmholtz de formación presenta un mínimo muy acusado. Si comparamos la figura 3.13 con la 1.4, en la que solo se consideraba la energía de formación, encontramos una diferencia importante. Utilizando solo criterios de estabilidad energética, podemos concluir que aunque la energía de formación para el I_4 es menor que para tamaños inmediatamente mayores de la misma familia (I_5 , I_6 , I_7), este aumento de energía no es suficiente para impedir que el defecto crezca, pues

es probable que a lo largo de su evolución obtenga la energía suficiente para sobrepasar la barrera energética. Sin embargo, cuando incluimos el término entrópico, lo que da lugar a la energía libre de Helmholtz, constatamos que la barrera que debe superar el defecto para aumentar su tamaño es mucho más grande. La relevancia de esta discrepancia entre justificar la existencia de defectos en base a su energía o tener en cuenta también el efecto estabilizador de la entropía se halla en los resultados de simulaciones de dinámica molecular realizados en el grupo MMM. Se había observado que los defectos I_4 permanecían inalterados a medida que se dejaba evolucionar la celda de silicio que los contenía, mientras que otro tipo de defectos sí aumentaban su tamaño. Hasta el momento, no se había presentado ninguna hipótesis que explicara este comportamiento aparentemente anómalo. La nueva aproximación propuesta por este Trabajo de Fin de Grado puede abrir una nueva vía para la modelización del crecimiento de defectos de intersticiales, especialmente en aquellos casos en los que la entropía juega un papel importante.

3.2 Caracterización electrónica

A partir de las simulaciones *ab initio* realizadas para los defectos I_5 , I_7 , I_{10} e I_{14} , podemos obtener la energía de formación de los defectos según (2.30) que reescribimos a continuación para facilitar la lectura.

$$E_f(I_n) = E^D - \left[N \frac{E^P}{N^P} - Q(\epsilon_F + \epsilon_V + \Delta\epsilon) \right] + E_{corr}^{ele} + \Delta V \quad (3.1)$$

Si no tenemos en cuenta las correcciones descritas en el apartado 2.2, las energías de formación de los defectos estudiados están resumidas en la tabla 3.4 junto con la presión que se genera en la supercelda de simulación. Puede verse que a medida que aumenta el número n de intersticiales del defecto, también aumenta la presión de la celda. Esto es porque en nuestros cálculos hemos utilizado un parámetro de red constante en todos los casos e igual a 5.469 Å. Al modificar el parámetro de red para que la presión en la supercelda se anule, se obtienen las energías de la tabla 3.5 (solo calculadas para $Q=0$). Estas energías son comparables a las obtenidas con el potencial de Tersoff y que se muestran en la tabla 3.1.

A las energías de la tabla 3.4 hay que añadirles las correcciones. El primer término de corrección proviene de la autointeracción entre imágenes periódicas cargadas. El término que debe sumarse a la energía de formación (2.31) es el mismo para todas las configuraciones cargadas, pues solo depende de Q^2 , y es nulo si $Q = 0$. Para el caso de nuestras simulaciones, este término es igual a:

n	$Q = -1$		$Q = 0$		$Q = +1$	
	E_f / eV	p / kbar	E_f / eV	p / kbar	E_f / eV	p / kbar
5	11.152	4.43	10.875	3.75	10.993	3.02
7	13.364	6.79	13.005	6.17	13.055	5.43
10	17.220	9.15	16.841	8.52	16.847	7.73
14	23.680	11.83	23.241	11.20	22.813	10.58

Tabla 3.4: Energía de formación sin correcciones aplicadas, E_f , y presión residual en la supercelda, p , para los defectos I_n con carga Q .

n	E_f / eV
5	10.867
7	12.688
10	16.259
14	22.265

Tabla 3.5: Energías de formación (sin corregir) obtenidas asegurando presión nula en la celda para los defectos I_n .

$$E_{corr}^{ele}(|Q| = 1) = 0.064 \text{ eV}$$

La segunda corrección es la diferencia de potencial electrostático ΔV que existe entre la celda perfecta y la celda con defecto. En el caso analizado estas diferencias son muy pequeñas (del orden de 10^{-9} eV para todos los defectos) y no afectan al resultado final. Para otros tamaños de supercelda más reducidos, este término adquiere relevancia. En la Ref. [60] se calculó este término para una supercelda de 216 átomos y el resultado fue del orden de $10^{-1} - 10^{-2} \text{ eV}$.

Finalmente, hay que tener en cuenta la diferencia de energía $\Delta\epsilon$ necesaria para hacer coincidir el máximo de la banda de valencia en la supercelda perfecta y en la supercelda con defecto, energías que se resumen en la tabla 3.6. Los diagramas de bandas de los que extraemos dicha diferencia de energía se muestran en las figuras 3.14 - 3.17.

n	$\Delta\epsilon / \text{eV}$
5	0.02
7	0.04
10	0.06
14	0.10

Tabla 3.6: Corrección en la energía de los electrones para un defecto I_n .

Hemos comparado las estructuras de bandas para las superceldas que

contienen los defectos estudiados con la de la red cristalina de silicio para observar los niveles electrónicos que introduce en el gap la presencia del defecto. En las figuras 3.14 - 3.17 las energías están referenciadas al máximo de la banda valencia para la red perfecta. Los puntos k del espacio recíproco escogidos son puntos especiales de alta simetría para la zona de Brillouin, teniendo en cuenta que la celda fundamental es de tipo *zinc-blenda*. Un diagrama de la red recíproca se muestra en el apéndice B.2.

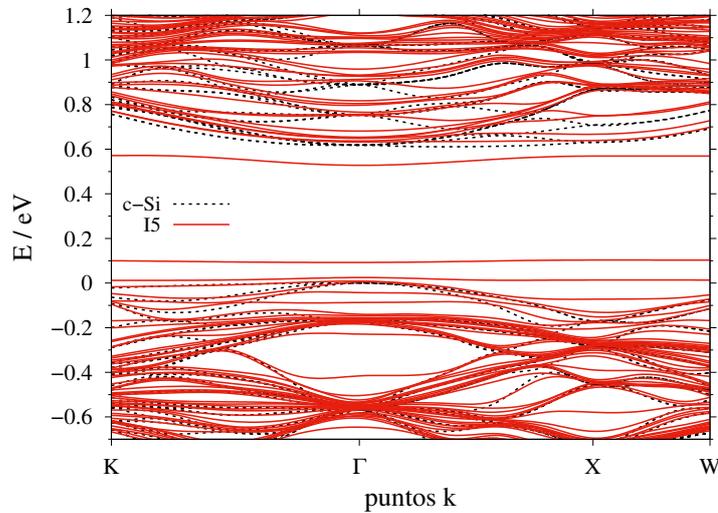


Figura 3.14: Estructura de bandas de la supercelda que contiene un defecto I_5 frente a la de la red de silicio cristalino. Energías referenciadas al máximo de la banda de valencia de la red cristalina.

De las figuras puede verse que la principal modificación es la aparición de bandas cerca del borde de la banda de valencia. En el caso del defecto I_5 , este también introduce una banda cerca del borde de la banda de conducción. Estas bandas introducidas por los defectos tienen energías que apenas cambian con el punto del espacio recíproco considerado, lo que indica una deslocalización en el espacio recíproco y por lo tanto una localización en el espacio real en torno al defecto.

Además, estas bandas introducidas en el gap del semiconductor podrán acomodar electrones o huecos en función del estado de carga del defecto. En nuestras simulaciones hemos considerado los estados de carga $Q = 0, +1, -1$, en los que se añadía o eliminaba un electrón al total. Sin embargo, puede que otros estados de carga pudieran ser relevantes, lo que podría evaluarse

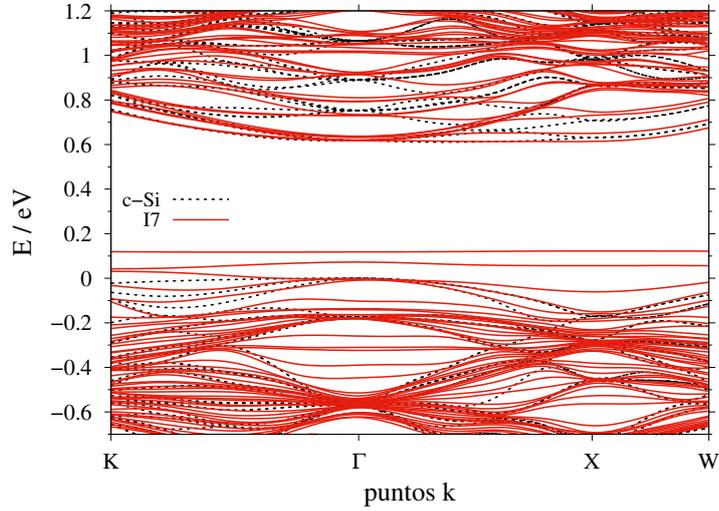


Figura 3.15: Estructura de bandas de la supercelda que contiene un defecto I_7 frente a la de la red de silicio cristalino. Energías referenciadas al máximo de la banda de valencia de la red cristalina.

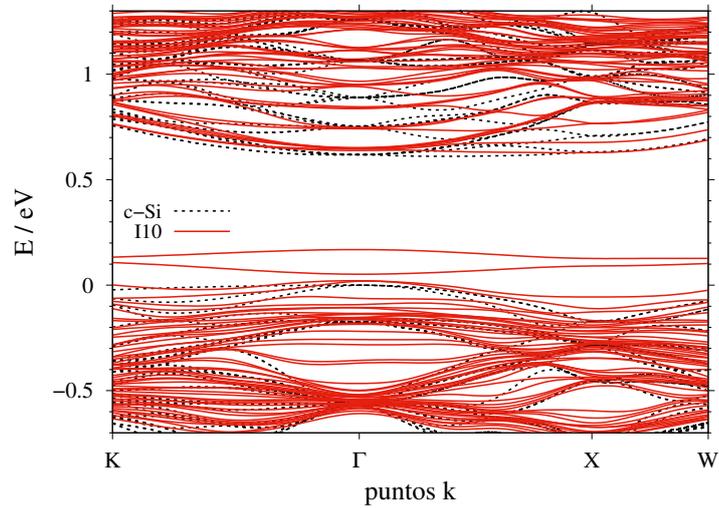


Figura 3.16: Estructura de bandas de la supercelda que contiene un defecto I_{10} frente a la de la red de silicio cristalino. Energías referenciadas al máximo de la banda de valencia de la red cristalina.

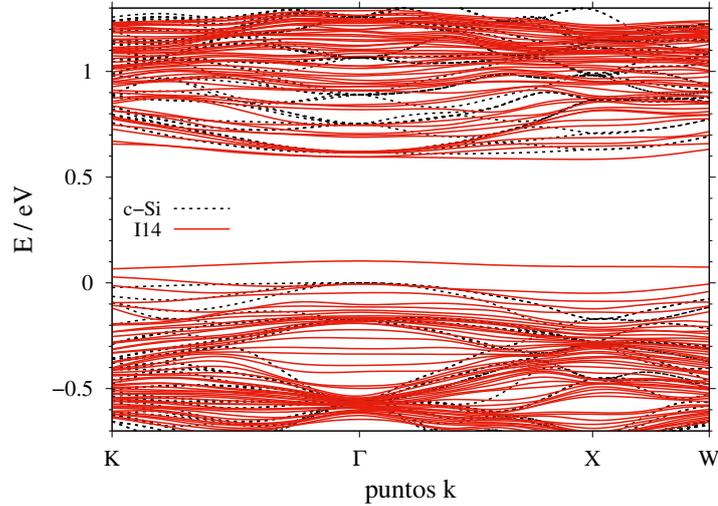


Figura 3.17: Estructura de bandas de la supercelda que contiene un defecto I_{14} frente a la de la red de silicio cristalino. Energías referenciadas al máximo de la banda de valencia de la red cristalina.

en un trabajo futuro.

Una vez hemos tenido en cuenta las correcciones a los cálculos *ab initio*, la energía de formación se calcula según (2.33). Los resultados aparecen en la tabla 3.7.

n	$Q = -1$	$Q = 0$	$Q = +1$
5	11.191	10.875	11.081
7	13.387	13.005	13.159
10	17.224	16.841	16.971
14	23.643	23.241	22.977

Tabla 3.7: Energías de formación corregidas (en eV) para los defectos I_n con carga Q .

Para los defectos I_5 , I_7 e I_{10} la configuración más estable es la neutra. Sin embargo, para el defecto I_{14} la configuración con carga negativa tiene una energía de formación ligeramente menor.

La energía de formación depende de la energía del nivel de Fermi como $Q(\epsilon_F + \epsilon_V)$. En las figuras 3.18 - 3.21 aparece la energía de formación por

intersticial en función de la energía del nivel de Fermi ϵ_F referida a la banda de valencia ϵ_V .

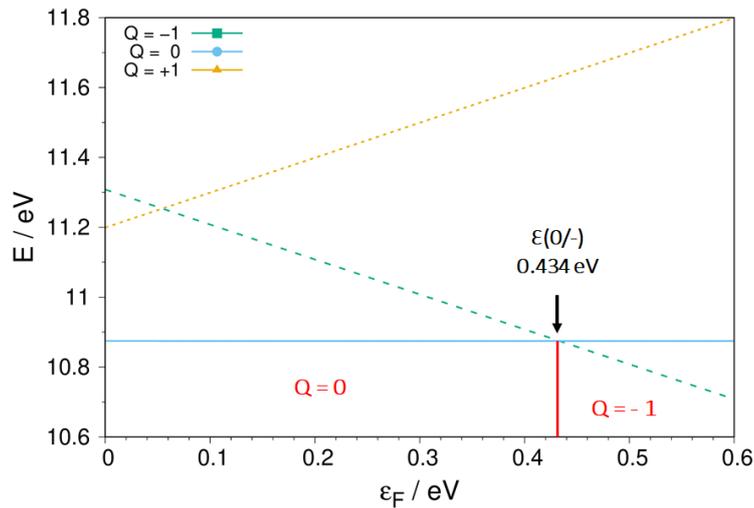


Figura 3.18: Energía de formación por intersticial en función de la energía del nivel de Fermi. Defecto I_5 .

De las gráficas 3.18 - 3.21 podemos extraer qué configuración será más estable en función de la energía del nivel de Fermi en el gap del semiconductor, que se controla con el nivel del dopado, y que se ha indicado con etiquetas en las gráficas. De esta forma los defectos I_5 , I_7 e I_{10} están en estado de carga neutro si el nivel de Fermi está en la mitad inferior del gap, y negativo en la mitad superior del gap. En el caso del defecto I_{14} podemos tener los tres estados de carga estudiados: estado de carga positivo (negativo) si el nivel de Fermi está cerca de la banda de valencia (conducción) y neutro si el nivel de Fermi está en mitad del gap. No obstante, como ya hemos mencionado únicamente hemos analizado los estados de carga $Q = 0, +1, -1$, pero el defecto podría estar en otros estados de carga no considerados.

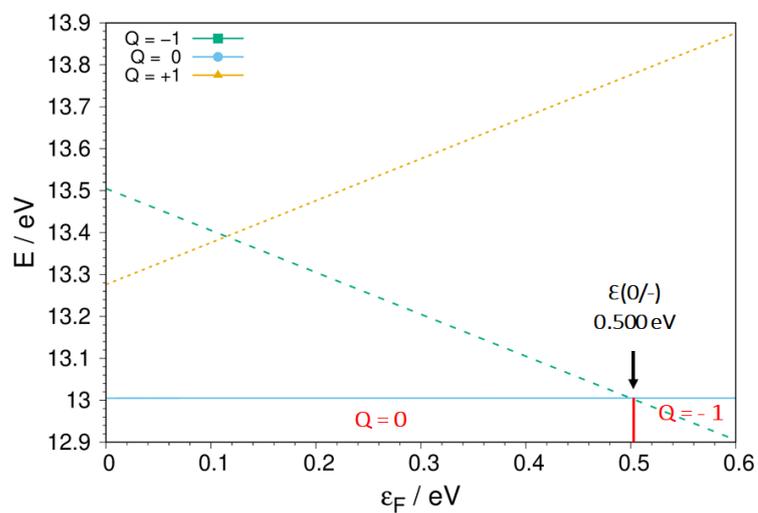


Figura 3.19: Energía de formación por intersticial en función de la energía del nivel de Fermi. Defecto I_7 .

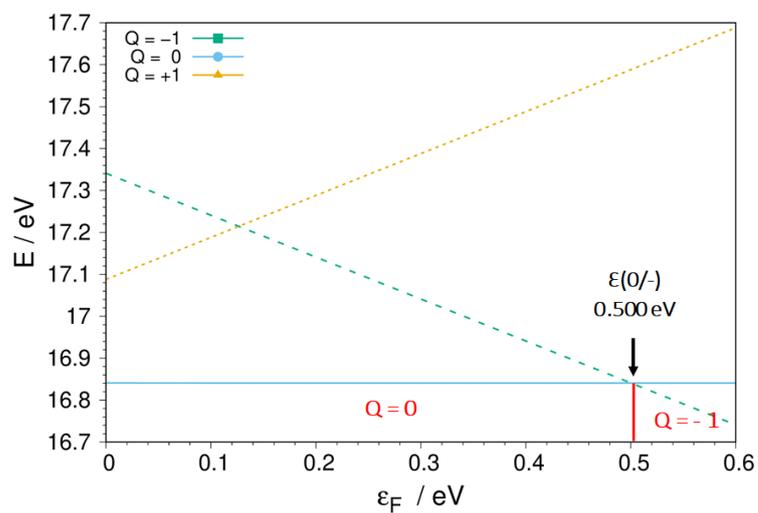


Figura 3.20: Energía de formación por intersticial en función de la energía del nivel de Fermi. Defecto I_{10} .

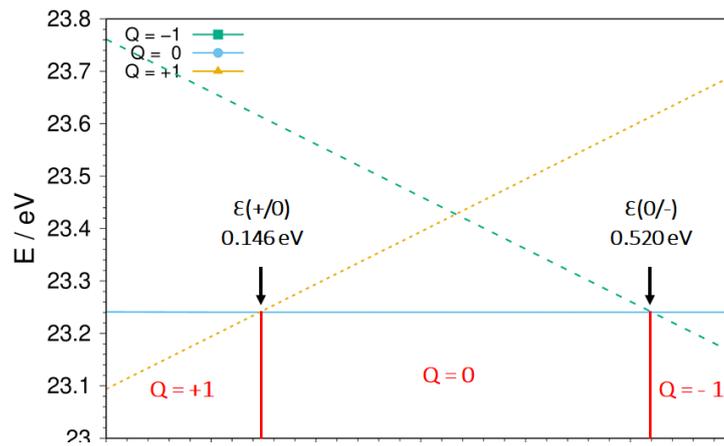


Figura 3.21: Energía de formación por intersticial en función de la energía del nivel de Fermi. Defecto I_{14} .

Capítulo 4

Conclusiones

A lo largo de este trabajo, se han analizado a través de diferentes técnicas los defectos de intersticiales de la familia $\{111\}$. En particular, los defectos I_5 , I_7 , I_{10} e I_{14} . En esta sección se resumen los resultados más relevantes.

Con el objetivo de realizar la caracterización termodinámica de los defectos, hemos estudiado una nueva metodología (ISL), que ofrece un enfoque diferente al tipo de técnicas utilizadas anteriormente. Se ha desarrollado el procedimiento que permite emplear dicha metodología, la cual es aplicable no solo a los defectos estudiados sino a otros tamaños de intersticiales y familias de defectos. En el proceso de aplicación de la metodología, se han obtenido histogramas de distribuciones de probabilidad que dan cuenta de cuáles son las configuraciones más visitadas por los defectos cuando estos se dejan evolucionar libremente a temperatura constante en simulaciones de dinámica molecular. Esto nos ha permitido confirmar la presencia dominante de algunas configuraciones que ya se habían postulado como especialmente favorables. Además, los resultados obtenidos en dichos histogramas sugieren una relevancia de los efectos entrópicos que puede ser relevante para algunas configuraciones de defectos. El papel de la entropía no había sido ampliamente considerado hasta ahora en el modelado de defectos de intersticiales. Por último, la combinación de los cálculos de energía junto con los de entropía vibracional ha dado lugar a una estimación de la energía libre de Helmholtz para distintas familias de defectos y tamaños de intersticiales. Esta magnitud puede servir como guía para futuras interpretaciones de la estabilidad observada para los defectos de intersticiales.

En cuanto a la caracterización electrónica, hemos comprobado que la presencia de defectos introduce niveles electrónicos en el gap de la red, lo cual es importante pues podría afectar negativamente a los dispositivos tecnológicos basados en materiales semiconductores. Se han calculado las energías de dichos niveles electrónicos. También se han obtenido los estados de

carga (resultantes de añadir o eliminar electrones a la red) para los cuales la energía de formación del defecto es menor en función de la energía del nivel de Fermi.

Este trabajo se enmarcaba en el estudio de los defectos de pequeño tamaño de la familia $\{111\}$ que pueden servir como precursores para defectos extensos de la misma familia. Podemos concluir que aunque estos defectos no sean en general termodinámicamente más favorables que los de otras familias, se ha descubierto que existen configuraciones especiales $\{111\}$ con una estabilidad particularmente alta.

Bibliografía

- [1] International Techonology Roadmap for Semiconductors. <http://www.itrs2.net>, 2015.
- [2] A. Rohatgi, D. L. Meier, B. McPherson, Y. W. Ok, A. D. Upadhyaya, J. H. Lai, and F. Zimbardi. *Energy Procedia*, 15:10, 2012.
- [3] M. Aboy, I. Santos, L. Pelaz, L. A. Marqués, and P. López. *Journal of Computational Electronics*, 13(1):40–58, 2014.
- [4] W. K. Hofker, H. Werner, D. P. Oosthoek, and H. A. M. de Grefte. *Appl. Phys.*, 2:165, 1973.
- [5] P. A. Stolk, H. J. Gossmann, D. J. Eaglesham, D. C. Jacobson, C. S. Rafferty, G. H. Gilmer, M. Jaraiz, J. M. Poate, H. S. Luftman, and T. E. Haynes. *J. Appl. Phys.*, 81:6031, 1997.
- [6] D. J. Eaglesham, P. A. Stolk, H. J. Gossmann, and J. M. Poate. *Appl. Phys. Lett.*, 65:2305, 1994.
- [7] A. E. Michel, W. Rausch, P. A. Ronsheim, and R. H. Kastl. *Appl. Phys. Lett.*, 50:416, 1987.
- [8] D. Schroder. *IEEE Trans. Elec. Dev.*, 44:160, 1997.
- [9] J. E. Cotter, J. H. Guo, P. J. Cousins, M. D. Abbott, F. W. Chen, and K. C. Fisher. *IEEE Trans. Elec. Dev.*, 53:1893, 2003.
- [10] M. Jeong, B. Doris, J. Kedzierski, K. Rim, and M. Yang. *Science*, 306:2057, 2004.
- [11] C. Leroy and P.-G. Rancoita. *Rep. Prog. Phys.*, 70:493, 2007.
- [12] G. Lindström. *Nucl. Instr. and Meth. A*, 512:30, 2003.
- [13] F. Hartman. *Springer Tracts in Modern Physics*, 275, 2017.
- [14] M. Moll. *IEEE. Trans. Nucl. Sci.*, 65:1561, 2018.
- [15] S. Takeda, M. Kohyama, and L. Ibe. *Philos. Mag. A*, 70:287, 1994.

- [16] A. Claverie, B. Colombeau, F. Cristiano, A. Altibelli, and C. Bonafos. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 186:281, 2002.
- [17] N. E. B. Cowern, G. Mannino, P. A. Stolk, F. Roozeboom, H. G. A. Huizing, J. G. M. van Berkum, F. Cristiano, A. Claverie, and M. Jaraíz. *Phys. Rev. Lett.*, 82:4460, 1999.
- [18] N. Arai, S. Takeda, and M. Kohyama. *Phys. Rev. Lett.*, 78:4265, 1997.
- [19] S. Coffa, S. Libertino, and C. Spinella. *Appl. Phys. Lett.*, 76:321, 2000.
- [20] S. Takeda. *Microsc. Res. Tech.*, 40:313, 1998.
- [21] S. Libertino, S. Coffa, and J. L. Benton. *Phys. Rev. B*, 63:195206, 2001.
- [22] F. Cristiano, J. Grisolia, B. Colombeau, M. Omri, B. de Mauduit, A. Claverie, L. F. Giles, and N. E. B. Cowern. *J. Appl. Phys.*, 87:8420, 2000.
- [23] S. Boninelli, N. Cherkashin, and A. Claverie. *Appl. Phys. Lett.*, 89:161904, 2006.
- [24] A. Claverie, B. Colombeau, B. de Mauduit, C. Bonafos, X. Hebras, G. Ben Assayag, and F. Cristiano. *Appl. Phys. A*, 76:1025, 2003.
- [25] Y. Qiu, F. Cristiano, K. Huet, F. Mazzamuto, G. Fisicaro, A. La Magna, M. Quillec, N. Cherkashin, H. Wang, S. Duguay, and D. C. Blavette. *Nano Lett.*, 14:1769, 2014.
- [26] S. Takeda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30:L639, 1991.
- [27] L. Fedina, A. Gutakovskii, A. Aseev, J. V. Landuyt, and J. Vanhellemont. *Philos. Mag. A*, 77:423, 1998.
- [28] Multiscale Materials Modeling Group. <https://www.ele.uva.es/~mmm/>.
- [29] I. Santos, M. Ruiz, M. Aboy, L. A. Marqués, P. López, and L. Pelaz. *Journal of Electronic Materials*, 47:4995, 2018.
- [30] L. A. Marqués, M. Aboy, I. Santos, P. López, F. Cristiano, A. La Magna, K. Huet, T. Tabata, and L. Pelaz.
- [31] L. A. Marqués, M. Aboy, M. Ruiz, I. Santos, P. López, and L. Pelaz. *Acta Materialia*, 166:192, 2019.
- [32] L. A. Marqués, I. Santos, L. Pelaz, P. López, and M. Aboy. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42:235, 2016.
- [33] H. T. Stokes and D.M. Hatch. *J. Appl. Cryst.*, 38:237, 2005.

- [34] S. S. Kapur, A. M. Nieves, and T. Sinno. *Phys. Rev. B*, 82:045206, 2010.
- [35] C. Y. Chuang, A. Sattler, and T. Sinno. *Journal of Applied Physics*, 117(13):135706, 2015.
- [36] S. S. Kapur and T. Sinno. *Appl. Phys. Lett.*, 93:135706, 2008.
- [37] S. S. Kapur, M. Prasad, J. C. Crocker, and T. Sinno. *Phys. Rev. B*, 72:014119, 2005.
- [38] F. Tejerina. *Termodinámica*. Paraninfo, 1976.
- [39] A. M. Nieves and T. Sinno. *The Journal of Chemical Physics*, 135(7):074504, 2011.
- [40] S. Buchner and A. Heuer. *Phys. Rev. E*, 6:6507, 1999.
- [41] Y. Mishin, M. R. Sorensen, and A. F. Voter. *Philos. Mag. A*, 81:2591.
- [42] A. Walsh, A. A. Sokol, and C. R. A. Catlow. *Phys. Rev. B*, 83:224105, 2011.
- [43] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publications, 1987.
- [44] Steve Plimpton. *J. Comput. Phys.*, 117, 2000.
- [45] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*.
- [46] J. Tersoff. *Phys. Rev. B*, 38:9902–9905, 1988.
- [47] Frank H. Stillinger and Thomas A. Weber. *Phys. Rev. B*, 31:5262–5271, 1985.
- [48] L. Nurminen, F. Tavazza, D. P. Landau, A. Kuronen, and K. Kaski. *Phys. Rev. B*, 67:035405, 2003.
- [49] J. F. Justo, M. Z. Bazant, E. Kaxiras, V. V. Bulatov, and S. Yip. *Phys. Rev. B*, 58:2539–2550, 1998.
- [50] L. A. Marqués, M. Aboy, M. Ruiz, I. Santos, P. López, and L. Pelaz. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42:235–238, 2016.
- [51] L. A. Marqués, M. Aboy, I. Santos, P. López, F. Cristiano, A. La Magna, K. Huet, T. Tabata, and L. Pelaz. *Phys. Rev. Lett*, 119:205503, 2018.
- [52] S. Hammes Schiffer. *Lecture notes in Computer Simulation of Organic and Biological Molecules*. Penn State Department of Chemistry, 1997.
- [53] R. O. Jones. *Rev. Mod. Phys.*, 87:897, 2015.

- [54] G. Kresse and J. Hafner. *Phys. Rev. B*, 47:558–561, 1993.
- [55] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, 1996.
- [56] G. Kresse and D. Joubert. *Phys. Rev. B*, 59:5188, 1999.
- [57] C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. Janotti, and C. G. Van de Walle. *Rev. Mod. Phys.*, 86:253–305, 2014.
- [58] C. Freysoldt, J. Neugebauer, and C. G. Van de Walle. *Phys. Rev. Lett.*, 102:016402, 2009.
- [59] Ismaila Dabo, Boris Kozinsky, Nicholas E. Singh-Miller, and Nicola Marzari. *Phys. Rev. B*, 77:115139, 2008.
- [60] I. Santos, M. Aboy, P. López, L. A. Marqués, and L. Pelaz.
- [61] Anderson, E., Bai, Z., Bischof, C., Blackford, S., Demmel, J., Dongarra, J., Du Croz, J., Greenbaum, A., Hammarling, S., McKenney, A., and D. Sorensen. *LAPACK Users' Guide*. Society for Industrial and Applied Mathematics, 1999.
- [62] *Intel Math Kernel Library. Reference Manual*. Intel Corporation, 2009.
- [63] David Powell. *Elasticity, Lattice Dynamics and Parameterisation Techniques for the Tersoff Potential Applied to Elemental and Type III-V Semiconductors*. PhD thesis, University of Sheffield, 2006.

Anexos

Apéndice A

Otros potenciales empíricos

Como ya mencionamos, el potencial empírico utilizado a lo largo de todo el trabajo es el de Tersoff. Sin embargo, también realizamos varios cálculos de energía de formación de defectos usando otros de los potenciales más comunes (EDIP y Stillinger-Weber, con la parametrización de Nurminen) para comprobar que las diferencias derivadas de elegir uno u otro potencial empírico son razonablemente pequeñas. También analizamos la dependencia de la energía de formación con otro parámetro: la presión en la celda de simulación.

Las celdas de simulación utilizadas son superceldas formadas por $N_x \times N_y \times N_z$ celdas fundamentales, al igual que en el resto de simulaciones realizadas en el TFG. Estas superceldas contienen N átomos de silicio. En este apartado se realizan minimizaciones de energía por el método de gradientes conjugados, descrito en el capítulo de metodología. Como resultado de estas relajaciones, obtendremos la energía total de la supercelda, E . La energía de formación se calcula de forma equivalente a la definida en la caracterización termodinámica (2.7) y en la caracterización electrónica (2.29):

$$\Delta E = E - N \frac{E^P}{N^P} \quad (\text{A.1})$$

donde E^P y N^P son, respectivamente, la energía total y el número de átomos de la red cristalina de silicio.

Las dimensiones de la supercelda afectan al resultado obtenido. El valor de la energía más próximo al real se obtendría para una supercelda infinitamente grande. Para extrapolar el comportamiento de la energía en superceldas de dimensión limitada a dicho límite de dimensión infinita, utilizamos una regresión lineal. La energía de formación crece linealmente con el inverso del volumen V de la supercelda, por lo que definimos ΔE_∞ como

el límite de la energía de formación cuando las dimensiones de la supercelda $(N_x, N_y, N_z) \rightarrow \infty$. Un ajuste lineal de la energía de formación ΔE frente a V^{-1} nos permite calcular el valor de este límite. En la figura A.1 se puede observar un ejemplo de dicho ajuste.

$$\Delta E = \Delta E_\infty + b \frac{1}{V} \quad (\text{A.2})$$

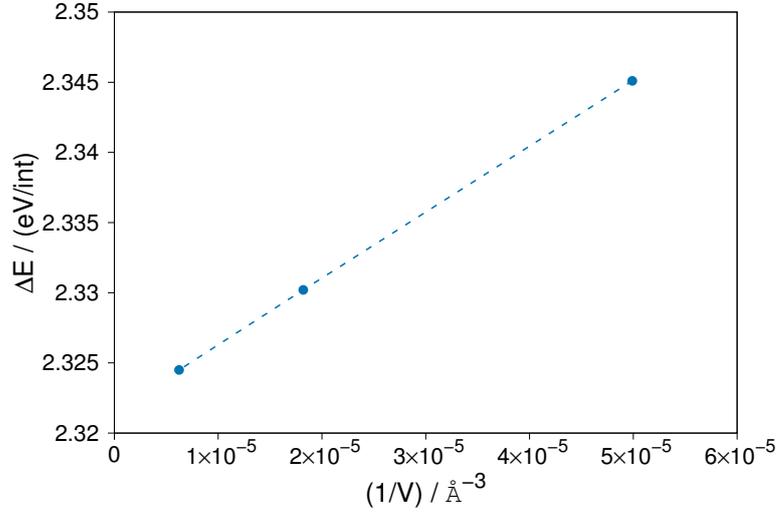


Figura A.1: Ajuste lineal de la energía de formación por intersticial en función del inverso del volumen de la supercelda. Defecto I_5 , presión de 0 GPa y potencial empírico Tersoff. $\Delta E_\infty = 2.322 \text{ eV/int}$.

En la tabla A.1 se recogen las dimensiones $(N_x = N_y = N_z)$ escogidas para realizar el ajuste lineal y el número de átomos N^P que formarían la red perfecta de silicio cristalino equivalente. El número total de átomos en una supercelda con defecto, N , sería igual al número de átomos en la red cristalina de igual dimensión más los intersticiales que conforman el defecto.

Dimensión	Número de átomos en la red cristalina
5	1000
7	2744
10	8000

Tabla A.1: Dimensiones de las superceldas escogidas para el cálculo de la energía de formación límite ΔE_∞ .

En las figuras A.2-A.5 se representa la energía de formación límite ΔE_∞ frente a la presión para un potencial empírico determinado. La presión se fija a través del parámetro de red. En la tabla A.2 se muestra la relación entre el parámetro de red y la presión en la supercelda para los valores estudiados.

p / GPa	a / Å		
	Tersoff	EDIP	SW-N
+3	5.3805	5.3765	5.3815
+1	5.4135	5.4125	5.4125
0	5.4320	5.4305	5.4295
-1	5.4505	5.4485	5.4465
-3	5.4915	5.4855	5.4815

Tabla A.2: Presión generada por cada parámetro de red para los potenciales empíricos correspondientes.

Por otro lado (figuras A.6 - A.8), podemos estudiar la dependencia de la energía de formación con el número de intersticiales, fijando la presión de la celda.

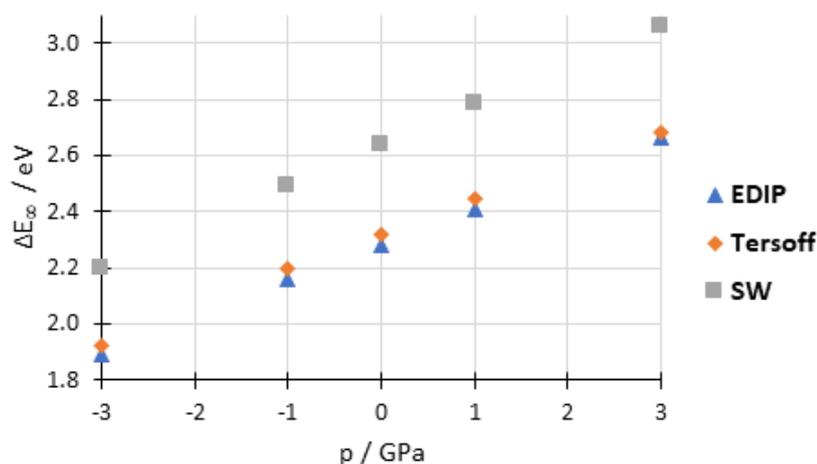


Figura A.2: Variación de la energía de formación límite con la presión. Defecto I_5 .

De los resultados anteriores podemos extraer varias conclusiones.

En primer lugar, constatamos que las energías proporcionadas por cada potencial empírico son comparables. Además, presentan un comportamiento estable: en la mayor parte de los defectos, Stillinger-Weber da los valores

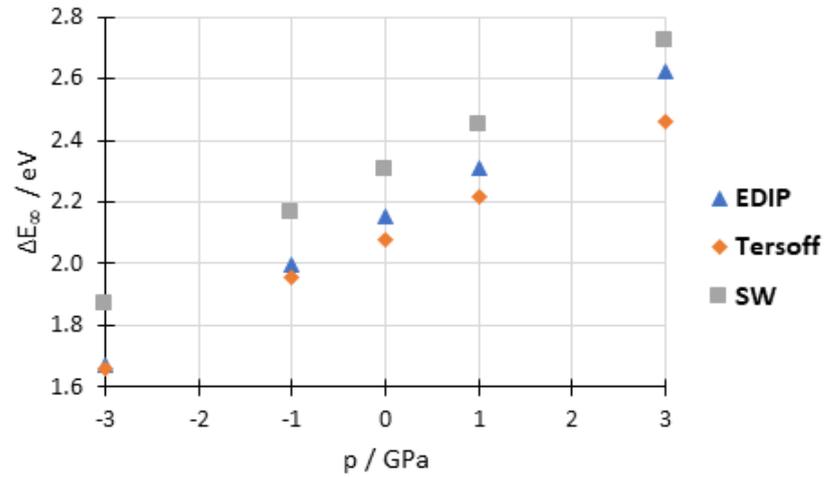


Figura A.3: Variación de la energía de formación límite con la presión. Defecto I_7 .

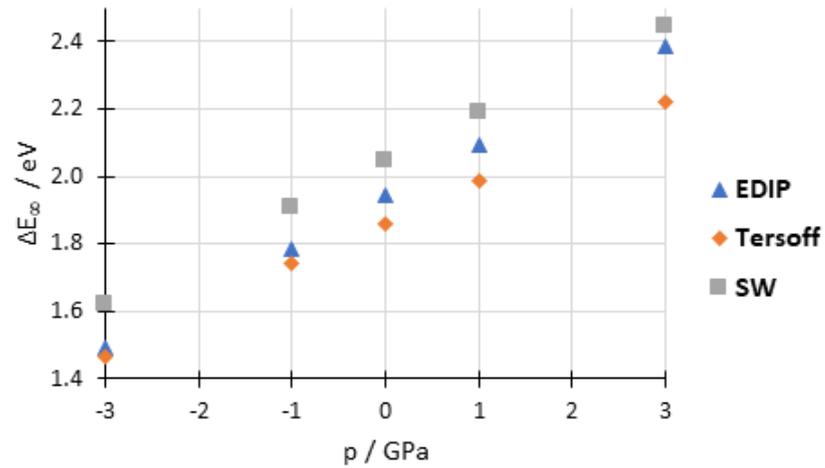


Figura A.4: Variación de la energía de formación límite con la presión. Defecto I_{10} .

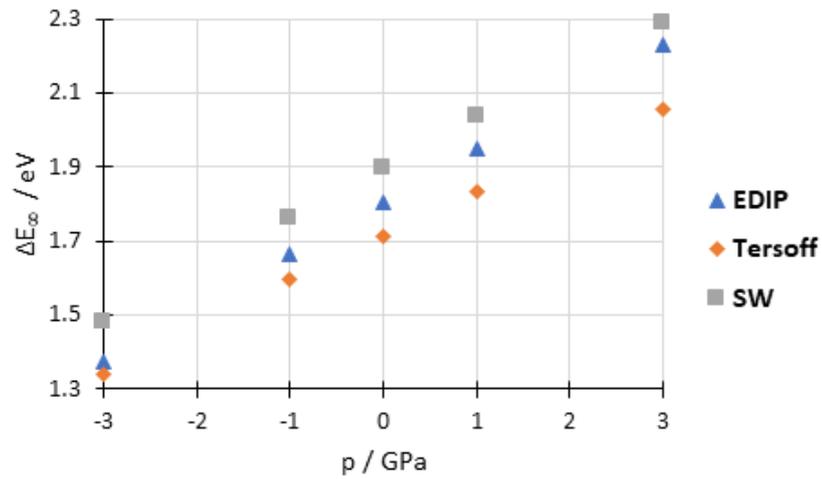


Figura A.5: Variación de la energía de formación límite con la presión. Defecto I_{14} .

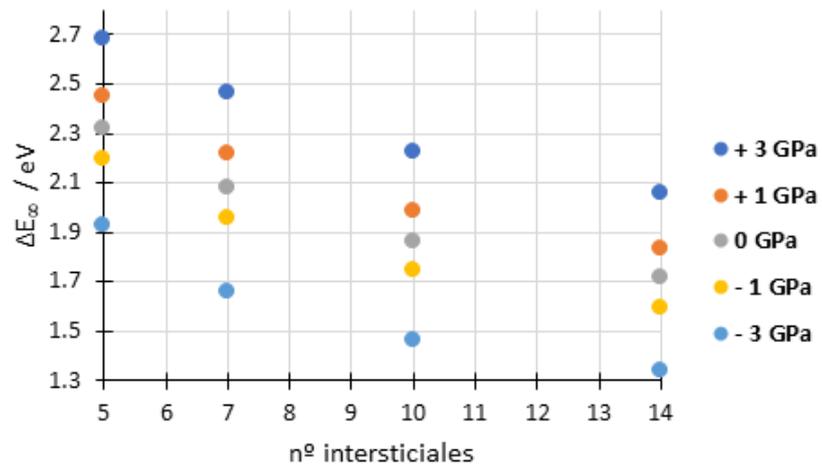


Figura A.6: Variación de la energía de formación límite con el número de intersticiales. Potencial Tersoff.

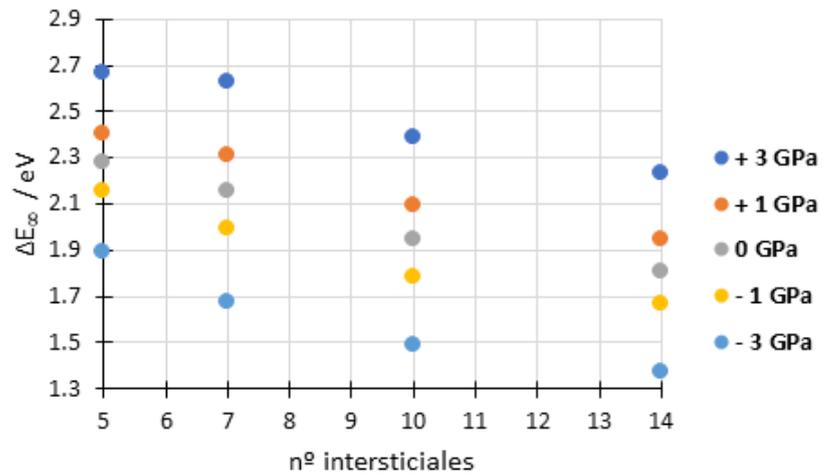


Figura A.7: Variación de la energía de formación límite con el número de intersticiales. Potencial EDIP.

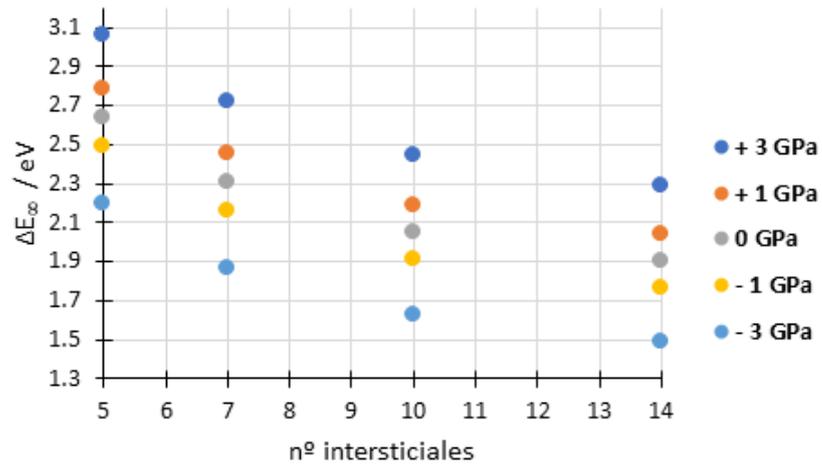


Figura A.8: Variación de la energía de formación límite con el número de intersticiales. Potencial Stillinger-Weber(Nurminen).

más altos, y Tersoff los más bajos, mientras que EDIP proporciona valores intermedios. Por otro lado, observamos que la energía por intersticial tiene una tendencia general decreciente con el número de intersticiales. Respecto a la presión en la celda, vemos que a medida que esta aumenta, también lo hace la energía de formación.

Apéndice B

Modos normales de vibración

Con el objetivo de determinar las frecuencias que aparecen en la expresión de la entropía vibracional de los defectos para determinar $\mathcal{G}(\Delta E_\alpha)$, calculamos los modos normales de vibración del sistema. Además obtendremos la relación de dispersión para la celda de silicio cristalina para comprobar la validez del método utilizado en la determinación de los modos normales.

B.1 Determinación de los modos de vibración

El procedimiento seguido para calcular los modos normales de una determinada supercelda de silicio se basa en la diagonalización de la matriz dinámica, $D(\mathbf{q})$. Esta se define para cada vector \mathbf{q} , que representa un vector del espacio recíproco del cristal relacionado con el momento de los fonones. Los elementos de matriz de $D(\mathbf{q})$ son:

$$D_{i,j,\alpha,\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{m} \frac{\partial^2 V}{\partial \alpha \partial \beta} \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] \quad (\text{B.1})$$

donde m es la masa de las partículas y V la energía potencial del sistema. Los índices i, j identifican dos átomos diferentes, de los N que contiene la supercelda, y α, β indican coordenadas (x, y, z) . El vector posición \mathbf{r} es el del átomo j .

En la expresión anterior aparece la energía potencial, que se relaciona con la fuerza que actúa sobre los átomos como: $\mathbf{F} = -\nabla V$. Utilizando esta definición de la fuerza podemos reescribir la ecuación de la matriz dinámica para comprender mejor su significado. En el equilibrio, sobre cada átomo i actúa una fuerza \mathbf{F}_i . Si otro átomo j de la supercelda, con vector posición inicial \mathbf{r}_j , se desplaza una cantidad Δ_β en la dirección β , el primer átomo pasará a experimentar ahora una fuerza cuyas coordenadas α denominaremos $F_{i,\alpha}(r_{j,\beta} + \Delta_\beta)$. A partir de la diferencia entre la fuerza que experimenta

el átomo i cuando el átomo j sufre un desplazamiento positivo y la que sufre cuando este desplazamiento es negativo, reescribimos la matriz dinámica:

$$D_{i,j,\alpha,\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{m} \frac{F_{i,\alpha}(r_{j,\beta} + \Delta_\beta) - F_{i,\alpha}(r_{j,\beta} - \Delta_\beta)}{2\Delta} \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] \quad (\text{B.2})$$

el factor $[F_{i,\alpha}(r_{j,\beta} + \Delta_\beta) - F_{i,\alpha}(r_{j,\beta} - \Delta_\beta)]/2\Delta$ se denomina coeficiente de fuerzas $C_{i,j,\alpha,\beta}$ y la matriz formada por dichos elementos, matriz de coeficientes de fuerzas.

El procedimiento seguido para obtener los modos normales de vibración a través de la matriz dinámica es el siguiente. En primer lugar, se calcula la matriz de coeficientes de fuerzas C . Para ello, a partir de la configuración atómica inicial de la supercelda se generan, para cada átomo j y cada dirección β , dos archivos en los que se modifica la coordenada β del átomo j en una cantidad Δ_β y $-\Delta_\beta$, respectivamente. En cada una de estas configuraciones desplazadas se evalúan las fuerzas a las que están sometidos el resto de los átomos. Calculando la diferencia entre ambas se obtiene el coeficiente de fuerzas correspondiente. Iterando a los N átomos y 3 direcciones espaciales, se obtiene la matriz de coeficientes de fuerzas. A partir de ella, se calcula la matriz dinámica correspondiente para cada valor de \mathbf{q} . Podemos calcular tanto los autovalores, que corresponden a las frecuencias de vibración, como los autovectores, que indican el desplazamiento de los átomos en cada modo de vibración. Los programas utilizados para calcular la matriz dinámica se adjuntan en la documentación entregada. Estos programas se desarrollaron en colaboración con Carmen Martín Valderrama, alumna del Grado en Física, durante las Prácticas de Empresa. Para la diagonalización de la matriz dinámica, se emplean las funciones *dsyev* (matrices reales simétricas) y *zheev* (matrices complejas hermíticas) de LAPACK [61] implementadas en las librerías matemáticas MKL de Intel [62].

B.2 Relación de dispersión de fonones

Es importante conocer si las frecuencias de los modos de vibración calculadas en nuestras simulaciones se corresponden con datos experimentales y en qué medida dependen los resultados del potencial empírico utilizado. Para ello, calculamos la relación de dispersión de fonones para una supercelda cuadrada de silicio cristalino de dimensiones $N_x = N_y = N_z = 3$. La supercelda contiene por lo tanto $N = 216$ átomos. Se comprobó que tamaños mayores de supercelda no modificaban los resultados obtenidos. Los potenciales empíricos empleados son Tersoff, EDIP y SW-Nurminen.

Los valores de \mathbf{q} utilizados corresponden a puntos especiales del espacio con alta simetría. En la figura B.1 se muestra un esquema de los puntos más importantes del espacio recíproco para un sistema con celda fundamental tipo *zinc-blenda*, como es el caso de la celda de silicio estudiada. Para cada valor de \mathbf{q} elegido, diagonalizamos la matriz dinámica y obtenemos la frecuencia del modo de vibración correspondiente.

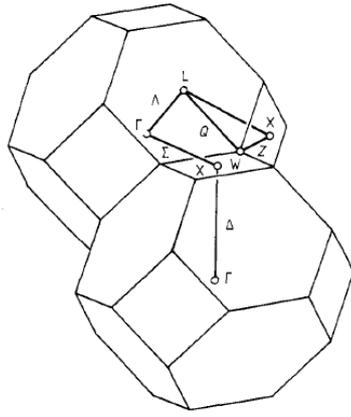


Figura B.1: Dos celdas de Brillouin adyacentes para una red cristalina con celda fundamental tipo *zinc-blenda* y puntos de alta simetría.

Los resultados obtenidos para la relación de dispersión de la celda de silicio cristalino mediante diferentes potenciales empíricos se muestran en la figura B.2, donde se comparan con datos experimentales [63]. Puede verse que en general los potenciales empíricos considerados sobreestiman las frecuencias experimentales.

Para poder comparar mejor las frecuencias obtenidas de los potenciales empíricos con los valores experimentales, normalizamos las curvas a la frecuencia máxima en el origen del espacio recíproco (punto Γ). Estas frecuencias normalizadas se muestran en la figura B.3. Se observa que las relaciones de dispersión normalizadas obtenidas de los potenciales empíricos se aproximan a los resultados experimentales. Esto nos sirve para entender mejor cómo correlacionar las frecuencias obtenidas de los potenciales empíricos con los valores obtenidos de experimentos.

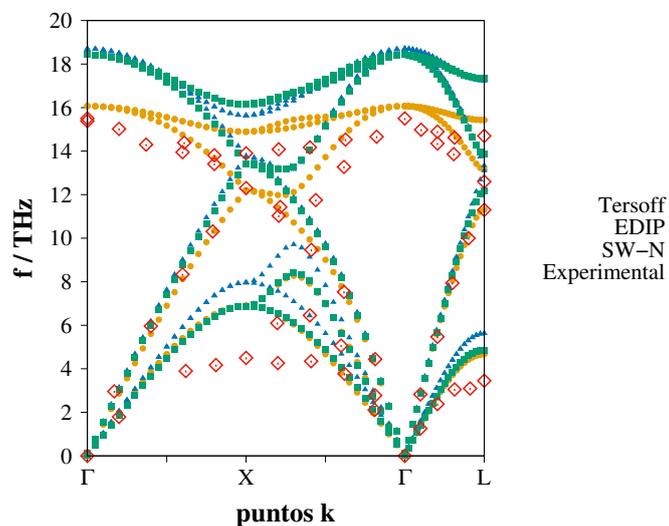


Figura B.2: Relación de dispersión para silicio cristalino. Resultados de simulaciones con diferentes potenciales empíricos frente a datos experimentales.

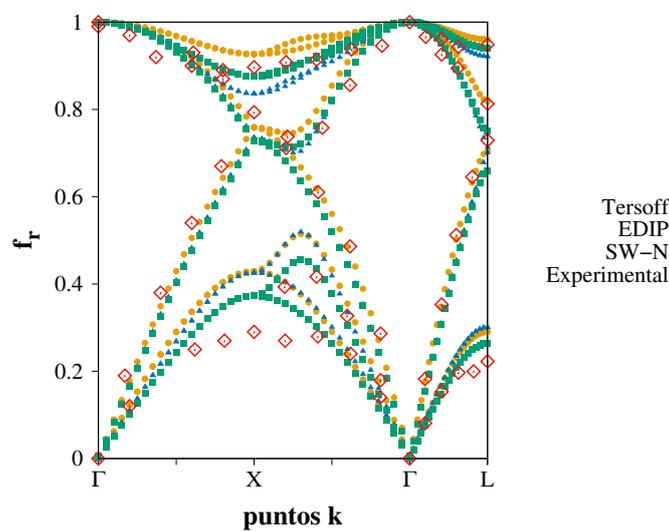


Figura B.3: Relación de dispersión relativa para silicio cristalino. Resultados de simulaciones con diferentes potenciales empíricos frente a datos experimentales.

B.3 Modos de vibración locales: celdas con defectos

Al considerar una supercelda en cuyo interior existe un defecto, la periodicidad de la red desaparece. Por lo tanto, en el cálculo de los modos normales de vibración se considera únicamente el punto Γ del espacio recíproco, es decir, el vector de onda $\mathbf{q} = 0$. Los modos de vibración resultantes son los denominados Modos de Vibración Locales (LVM). Para este caso particular, la matriz dinámica definida en (B.3) se reduce a:

$$D_{i,j,\alpha,\beta}(\mathbf{q} = 0) = \frac{1}{m} \frac{F_{i,\alpha}(r_{j,\beta} + \Delta) - F_{i,\alpha}(r_{j,\beta} - \Delta)}{2\Delta} \quad (\text{B.3})$$

Una vez diagonalizada la matriz dinámica obtendremos las frecuencias ν_i de los modos locales de vibración como los autovalores. Estas frecuencias nos permitirán calcular la entropía vibracional S_{vib} requerida en la metodología ISL.

Apéndice C

Códigos empleados

En la documentación se adjuntan los programas empleados durante el Trabajo Fin de Grado. A continuación, se da una pequeña descripción de cada uno de ellos.

Simulaciones de *annealing*

Para las simulaciones de dinámica molecular a temperatura constante se utilizan los siguientes códigos.

- **script.isl.c.** Este script contiene el comando que ejecuta el programa LAMMPS para realizar las simulaciones de dinámica molecular a temperatura constante (*annealings*).
- **script.cg.c.** Script que genera los comandos necesarios para estudiar las configuraciones visitadas durante el *annealing*. En primer lugar, se ejecutan las minimizaciones de energía por gradientes conjugados que permiten obtener las estructuras inherentes. A continuación, el programa analisis.c analiza los defectos en dichas estructuras.
- **analisis.c.** Este programa analiza las estructuras inherentes extraídas de las simulaciones de *annealing*. Se determinan los grupos de defectos (aquellos que están a distancias de primeros vecinos) y los átomos más desplazados de sus posiciones de red para cada grupo. Además, se calcula la distancia de estos átomos más desplazados a los planos y rectas que definen las familias estudiadas para poder asignar a qué familia pertenece cada defecto.

Modos normales de vibración

En el cálculo de los modos normales de vibración hay varias etapas, en las que intervienen los siguientes códigos:

- **script.c.** Este script genera los comandos necesarios para ejecutar los programas que aparecen a continuación.
- **desplazamiento.c.** Programa que genera las configuraciones desplazadas respecto a la original.
- **CoefficientesFuerzas.c.** Calcula la matriz de coeficientes de fuerzas.
- **Matriz.LVM.c.** Diagonaliza la matriz dinámica.

Además, se desarrolló un código que facilita la visualización de los modos de vibración.

- **results.visual.c.** Visualización de los LVM.