

## Región de energía prohibida en sólidos con estructura de diamante: aplicación a Silicio (Si)

Region of energy prohibited in solids with structure of diamond: application to Silicon (Si)

César Cabrera Arista<sup>1</sup>

### Resumen

En la presente investigación se ha realizado un estudio teórico de la región de energía prohibida (brecha de energía) del silicio sólido con estructura cristalina de tipo diamante. La energía prohibida se ha determinado indirectamente a partir del cálculo de la estructura electrónica: las bandas de energía y la densidad de estados (DOS) en el estado fundamental ( $T = 0\text{K}$ ) usando el método de los orbitales lineales Muffin-Tin (LMTO)<sup>1</sup>.

De los resultados obtenidos, para la máxima transferencia de la carga electrónica hacia las regiones de menor ocupación en la red cristalina, de toda la carga que está más allá del radio de las esferas atómicas, se obtiene un excelente perfil de la estructura electrónica, que además está desplazada hacia regiones de energía más profundas, con una energía total mínima de  $-16.85\text{Ry}$  por celda unitaria. Para este valor de energía mínima, la región de energía prohibida (el gap) es de  $0.099\text{Ry}$ , que equivale a  $1.35\text{eV}$ , un valor cercano al gap experimental de  $1.17\text{eV}$  que existe en la literatura<sup>16,18</sup>.

**Palabras clave:** estructura cristalina: diamante y zincblende, estructura de bandas, densidad de estados.

### Abstract

In the present investigation carried out a theoretical study of the region of forbidden energy (energy gap) of solid silicon with crystal structure of diamond-like. The forbidden energy indirectly determined from the calculation of the electronic structure: energy bands and the density of States (DOS) in the ground state ( $T = 0\text{K}$ ) using the method of the orbital linear muffin-tin (LMTO)<sup>1</sup>.

The results, for the maximum transfer of electronic charge towards the regions of lower occupancy in the Crystal network, all cargo which is beyond the radius of Atomic spheres, you get an excellent profile of the electronic structure, which is displaced towards deeper regions of energy, with a minimum total energy of  $-16.85\text{Ry}$  per unit cell. For this value of minimum energy, the region of forbidden energy (the gap) is  $0.099\text{Ry}$ , which is equivalent to  $1.35\text{eV}$ . A value close to the experimental energy gap of  $1.17\text{eV}$ <sup>16, 18</sup>.

**Key words:** crystalline structure: diamond and zincblende, band structure and density of states.

---

<sup>1</sup>Universidad Nacional del Callao, Facultad de Ingeniería Química. Av. Juan Pablo II 306-308, Callao, Perú.

## Introducción

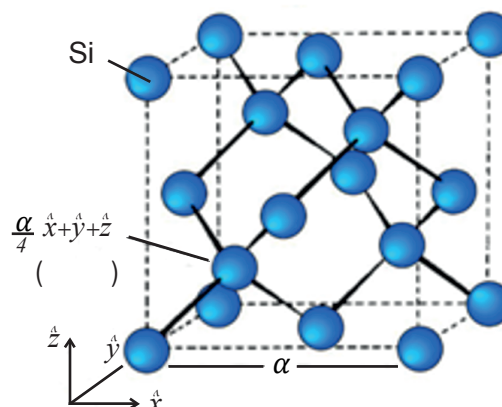
En la actualidad una gran parte de la investigación sobre las propiedades electrónicas de los nuevos materiales se hacen en primera instancia con técnicas de simulación en computadoras, puesto que resulta menos riesgoso de realizar en comparación con las técnicas experimentales que requieren de equipos altamente sofisticados, generalmente de alto costo, de materiales o insumos difíciles de conseguir en su estado altamente puro, por lo que en la práctica resulta ventajoso y más económico realizar un primer estudio teórico que permita predecir las propiedades electrónicas.

De este modo el propósito de la presente investigación es mostrar que se pueden calcular las propiedades electrónicas: la estructura de las bandas de energía, la densidad de estados (DOS), la brecha (gap) de energía prohibida usando el método de los orbitales lineales muffin tin (LMTO)<sup>1,5</sup> y a partir de estos resultados determinar la brecha o región de energía prohibida, conocida como el gap, y que caracteriza la naturaleza semiconductor de este material. En los artículos de investigación, se destaca la estructura electrónica (las bandas de energía, la densidad de estados ocupados DOS) y el gap (la región de energía prohibida) como las características de mayor importancia en las propiedades electrónicas de un material del silicio<sup>4</sup> (Si) y en general de cualquier material semiconductor.

## Material y método

El material de estudio es el silicio (Si), un elemento del grupo IVA de la tabla periódica que tiene configuración electrónica de valencia  $3s^2 3p^2$ . En su estado fundamental ( $T = 0K$ ) este material adopta una fase sólida con estructura cristalina cúbica de tipo diamante, con un parámetro de red<sup>11, 16c</sup>  $a = 5, 431 \text{ \AA}$ .

Esta red cristalina es abierta, tiene regiones sin ocupación atómica a lo largo de las diagonales de la red<sup>11</sup> tal como se puede ver en la figura 1.



**Figura 1.** Estructura cristalina tipo diamante, del Silicio

El método de estudio consiste en realizar el cálculo ab-initio de la estructura electrónica (las bandas de energía, la densidad de estados DOS) y la energía total para el estado fundamental ( $T = 0K$ ), usando el método Linear Muffin Tin Orbital (LMTO) de Hans L. Skriver<sup>1</sup> en la aproximación de las esferas atómicas (ASA), modelo que utiliza la Density Functional Theory (DFT)<sup>3</sup> en su forma local. El potencial que actúa sobre los electrones es un potencial de tipo Muffin Tin<sup>2</sup>. Este potencial de interacción electrónica se calcula usando la distribución de la carga eléctrica del átomo libre.

Por otro lado, mediante un parámetro  $g$  (que varía entre 0 y 1) una pequeña parte de la carga electrónica de valencia que está fuera del radio de las esferas atómicas, se transfiere a las esferas intersticiales en las regiones abiertas de la red cristalina y que presenta la estructura cristalina de diamante<sup>2</sup>. Con este potencial de interacción electrónica parametrizado y la base de los orbitales LMTO se resuelve la ecuación de Kohn-Sham<sup>6</sup> de un electrón en la red cristalina.

## Teoría del Funcional de la Densidad

El fundamento de la teoría de la estructura electrónica de la materia es la ecuación de Schrödinger no relativista para un sistema de muchos electrones<sup>13</sup> con una función de onda  $\Psi$ , ecuación que tiene la forma:

$$\left[ -\frac{(\hbar)^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 - \sum_{j'l} \frac{Z_l e^2}{|r_j - R_l|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \right] |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (1)$$

Tomando en cuenta la validez del teorema generalizado de Hohenberg-Kohn<sup>9</sup> que establece que si  $n(\vec{r})$  es la correcta densidad de carga electrónica para el estado fundamental, esta debe de minimizar la energía  $E$  del sistema. Por lo que aplicando el teorema del valor extremo a la ecuación  $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$  con respecto a los orbitales  $\varphi_j(\vec{r})$  que están sujetos a la condición de normalización, se puede escribir la ecuación de Euler-Lagrange:

$$\frac{\partial}{\partial \varphi_j^*(\vec{r})} \left\{ E - \sum_j f_j \epsilon_j \int |\varphi_j(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} \right\} = 0 \quad (2)$$

En la que  $f_j \epsilon_j$  son los multiplicadores de Lagrange. Con la técnica matemática de los valores extremos se resuelve esta última ecuación y se obtiene la ecuación auto consistente de Kohn-Sham para un electrón moviéndose en un campo de potencial efectivo:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right] \varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \quad (3)$$

El significado de la cantidad  $\epsilon_j$  como auto valores son bien explicados por un argumento de Slater<sup>10</sup> y Janak<sup>7</sup>. El campo de potencial efectivo que contiene tres términos, es de la siguiente forma:

$$V_{ef}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (4)$$

Los cálculos con la teoría del funcional de la densidad (DFT) podrían dar resultados exactos siempre que la expresión funcional de la energía de intercambio y correlación  $E_{xc}(n\uparrow, n\downarrow)$  fuese conocida y se usara al resolver la ecuación (3) de Kohn-Sham. Dado que este no es el caso, muy a menudo se suele utilizar una aproximación en los cálculos con la DFT. Una alternativa en esta investigación, es la aproximación de la densidad local de spin (LSDA)<sup>6, 13</sup> para el término  $E_{xc}(n\uparrow, n\downarrow)$  de intercambio y correlación, descrita como:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = -0.9305 \int [n(\vec{r})]^{\frac{4}{3}} d^3\vec{r} \quad (5)$$

El método LMTO

Este método (LMTO) consiste en construir una base de orbitales en términos de las ondas

parciales  $\phi$  que son las soluciones de la parte radial de la ecuación de Schrödinger para las esferas atómicas y de la cantidad  $\phi$  que es la derivada de la onda parcial  $\phi$  con respecto a la energía. Según H. J. Nowak<sup>14</sup> en el espacio de Hilbert la representación del vector de base LMTO es:

$$|\chi\rangle_{\alpha} = |\phi\rangle (I + O_{\alpha} h_{\alpha}) + |\dot{\phi}\rangle h_{\alpha} \quad (6)$$

Con  $h_{\alpha} = C_{\alpha} - \Delta_{\alpha}^{1/2} S_{\alpha} \Delta_{\alpha}^{1/2}$  donde  $C_{\alpha}$  y  $(\Delta_{\alpha})^{1/2}$  se conocen como parámetros potenciales LMTO. El término  $S_{\alpha}$  es la matriz de estructura del sistema en estudio, definida por  $S = S_0(1 - QS_0)^{-1}$  donde la cantidad  $Q^{12,14}$  es otro de los parámetros potenciales, representa el apantallamiento de la base en el formalismo del LMTO. La cantidad  $S_0$  es la matriz de estructura que ya está tabulada en la literatura. Esta base LMTO nos permite transformar la ecuación diferencial de Kohn-Sham (3) a un problema del cálculo de auto-valores y auto-vectores de la matriz:

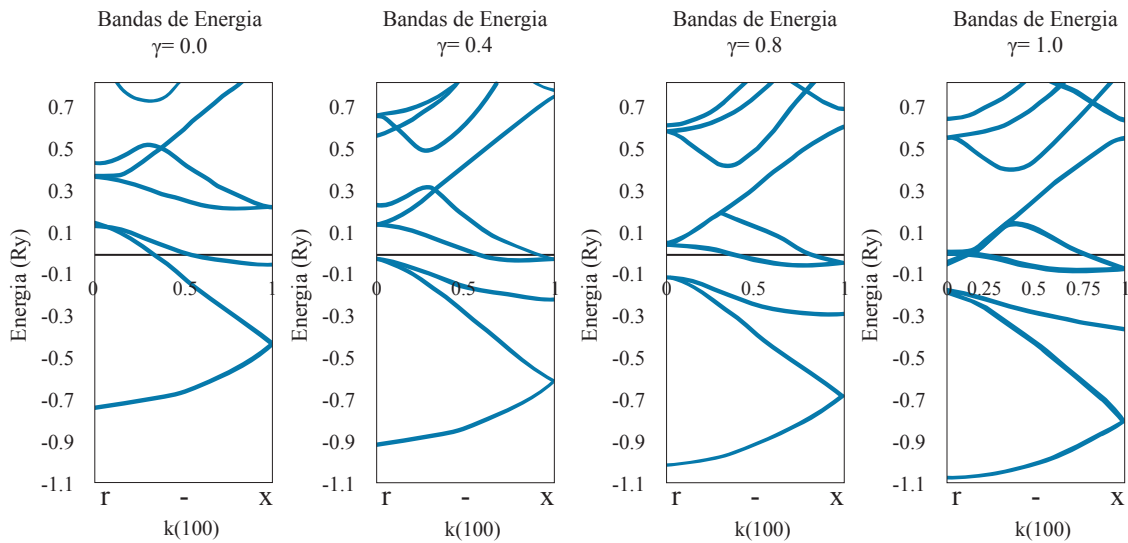
$$(H_{\alpha} - E O_{\alpha}) \bar{u} = 0 \quad (7)$$

Para realizar los cálculos usamos la base LMTO ortogonal Standard<sup>14</sup> que se distingue por que el subíndice  $\alpha=2$ , que se omitirá en las ecuaciones.

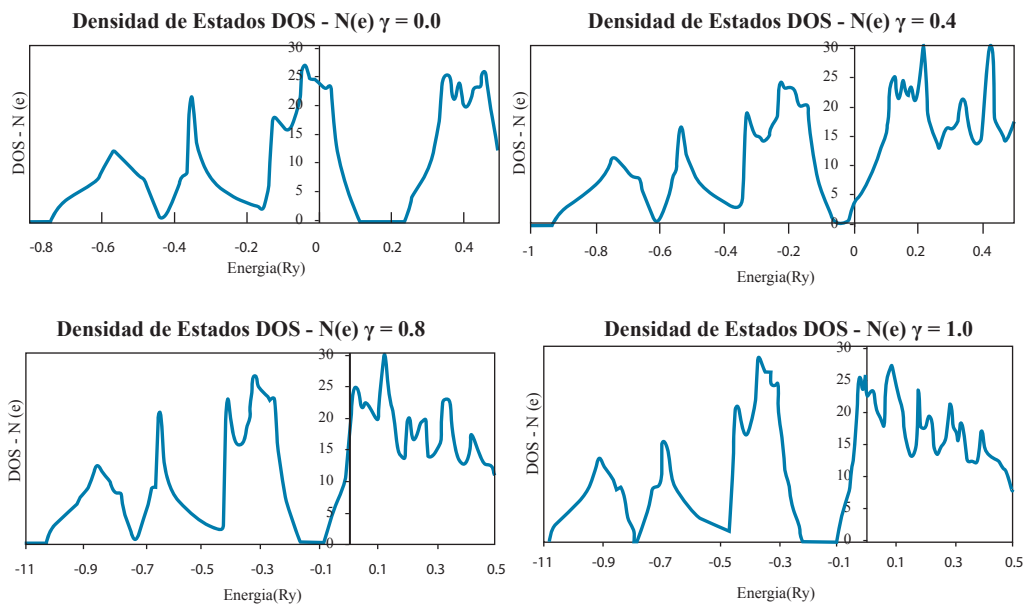
## Resultados

### La Estructura de las Bandas de Energía

Una vez que se ha calculado el potencial efectivo (4), se usa para resolver la ecuación (7) de Kohn-Sham para el sistema cristalino y de esta se obtienen las diferentes bandas de energía. Los resultados para las bandas de energía en la dirección cristalográfica de alta simetría como  $\Gamma - X$  se muestran a continuación en la figura 2, para algunos valores del parámetro de transferencia de carga a la red cristalina ( $\gamma$ ).



**Figura 2:** bandas de energía del Si para algunos valores del parámetro  $\gamma$ .



**Figura 3:** Densidad de Estados del Silicio para algunos valores del parámetro  $\gamma$ .

### La Densidad de Estados DOS

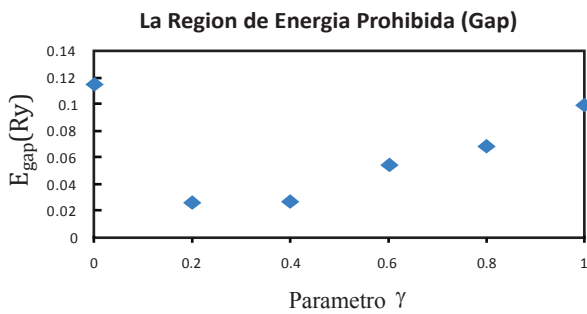
Usando los parámetros potenciales en el método LMTO, se calcula la densidad de estados  $N(\epsilon)$  en función de la energía. Los resultados para algunos valores del parámetro de transferencia y se muestran en la figura 3.

### La Región de Energía Prohibida

La densidad de estados no permite determinar la región de energía prohibida, entre la banda de valencia y la banda de conducción. Los resultados en función del parámetro de transferencia de carga electrónica a la red ( $\gamma$ ) se muestran en la tabla 1 y en la figura 4

**Tabla 1.** Parámetro de transferencia de carga electrónica a la red ( $\gamma$ )

$\gamma$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
(Ry)	0.115	0.026	0.027	0.054	0.069	0.099
$E_{gap}$ (eV)	1.564	0.36	0.367	0.734	0.938	1.351



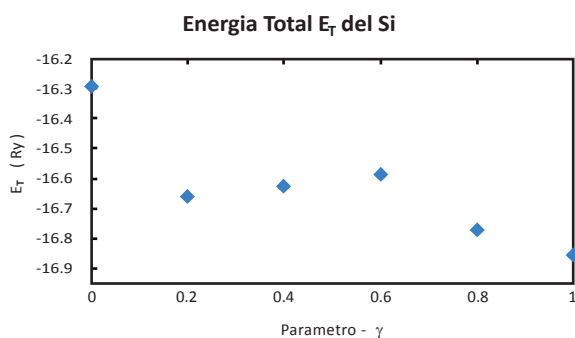
**Figura 4.** La brecha (gap) de energía en función del parámetro  $\gamma$

### La Energía Total

Los resultados de la energía total del sistema, calculados en la aproximación LDA usando el método LMTO para algunos valores del parámetro de transferencia de carga a la red, se muestran en la siguiente tabla 2. La figura 5 muestran estos resultados.

**Tabla 2.** Valores del parámetro de transferencia de carga a la red

$\gamma$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
(Ry)	-16.291	-16.658	-16.624	-16.584	-16.769	-16.852
$E_{gap}$ (eV)	-221.56	-226.55	-226.09	-225.54	-228.06	-229.19
(Ry)	-0.114	-0.016	-0.051	-0.1	-0.159	-0.214
$E_{fermi}$ (eV)	-1.55	-0.217	-0.694	-1.36	-2.16	-2.91



**Figura 5:** La energía total del sistema en función del parámetro  $\gamma$

### Discusión

Los resultados para algunos valores del parámetro de transferencia de carga a la red cristalina se aprecian en la figura 2, en esta se observa un excelente perfil para la estructura de las bandas de energía en la dirección cristalográfica  $\Gamma - X$ , que corresponde al vector de onda  $\vec{k} = (1,0,0)$ . Esta grafica presentan una estructura de bandas con una región de energía prohibida indirecta o gap indirecto justo entre el tope de la banda de valencia que está ubicada en el punto con un valor de energía de 0.124Ry y la banda de conducción cerca del punto con un valor de energía de 0.0223Ry. Los demás resultados muestran que la región de energía prohibida disminuye para  $\gamma = 0.2$ , sin embargo esto empieza a cambiar conforme se aumenta la transferencia de la carga electrónica a las esferas intersticiales de la red, tal como se pueden apreciar en la estructura de las bandas de energía obtenidos para  $\gamma=0.4$ ;  $\gamma=0.6$  y  $\gamma=0.8$ . Se observa un corrimiento de las bandas de valencia hacia valores más negativos que origina un pequeño gap entre la banda de banda valencia y la banda de conducción, con tendencia a aumentar de magnitud.

La estructura de las bandas de energía para  $g = 1.0$ , muestra el desplazamiento de las bandas hacia valores más negativos de energía, con valores para los puntos de alta simetría  $\Gamma_1 = -1.07Ry$  y  $\Gamma_{25} = -0.199Ry$ , con una región de energía prohibida indirecta entre la banda de valencia en el punto  $\Gamma_{25} = -0.199Ry$  y la banda de conducción ubicada cerca del punto de alta simetría en  $\Gamma = -0.08Ry$ . Los resultados muestran una excelente estructura de las bandas de energía para  $\gamma = 1.0$ , es decir para una máxima transferencia de carga electrónica a las esferas vacías de la red cristalina, puesto que presenta el perfil característico para este material obtenidos con otros métodos<sup>18, 19</sup>.

### La densidad de estados

Los resultados del cálculo de la densidad de estados (DOS) obtenidos para  $\gamma = 0.0$ , se

muestran en la figura 3. En esta grafica se aprecia una DOS con una región de energía prohibida entre los estados de valencia, con tope en el punto  $\epsilon = 0.115\text{Ry}$  y los estados de conducción, con el mínimo en el punto  $\epsilon = 0,228\text{Ry}$ . La densidad de estados para  $\gamma = 0.2$  la región de energía prohibida es casi nula, puesto que el tope de los estados de valencia en el punto  $\epsilon=0.002\text{Ry}$ , es seguido del mínimo de los estados de conducción en el punto  $\epsilon=0.016\text{Ry}$ . En los resultados de la densidad de estados con valores de  $\gamma= 0.4$ ;  $\gamma = 0.6$  y  $\gamma = 0.8$  se aprecia un desplazamiento de los estados de valencia hacia valores inferiores (negativos) de energía con una región de energía prohibida bien definida, cuya magnitud presenta una ligera tendencia a incrementarse de valor conforme aumenta el valor de  $\gamma$ .

Los resultados de la densidad de estados para una máxima transferencia (100%) de la carga electrónica a las esferas vacías de la red cristalina, esto es para  $\gamma = 1$  se observa un máximo desplazamiento de los estados de valencia hacia valores negativos de energía, originando una región de energía prohibida bien definida entre el tope de los estados de valencia en el punto de energía  $\epsilon=-0.214\text{Ry}$  y el mínimo de los estados de conducción en el punto de energía  $\epsilon = -0.114\text{Ry}$ . El perfil de la densidad de estados para este máximo valor del parámetro de transferencia de carga electrónica ( $\gamma=1.0$ ) está de acuerdo con los resultados obtenidos en otros trabajos de investigación usando otros tipos de orbitales, tales como: la combinación lineal de orbitales Gaussianos (LCGO) de C. S. Wang<sup>18</sup>, o la densidad estados obtenida por D. Rasero<sup>4</sup> con el método de Monte Carlo.

#### La región de energía prohibida

Los resultados del cálculo para la región de energía prohibida que se dan en la tabla 1 muestran que para ninguna transferencia de carga electrónica a las esferas intersticiales de la red cristalina, el sistema presenta un gap bien definido con magnitud de  $0.115\text{Ry}$ , que equivale a  $1.56\text{eV}$ , evidenciando el carácter

semiconductor del sistema. Para una transferencia del 20% de la carga electrónica que está fuera de las esferas atómicas a las esferas intersticiales, la región de la energía prohibida es casi nula, lo que implica que las propiedades electrónicas del sistema están orientadas hacia un carácter más conductor. Para una mayor transferencia de carga electrónica a las esferas intersticiales del orden 40%, 60% y 80% el ancho de la energía prohibida (gap) experimenta un ligero incremento tal como se puede apreciar en la figura 4. Para la máxima transferencia (100%) de la carga electrónica a las esferas intersticiales en la red cristalina, la región de energía prohibida queda bien definida con un valor de  $0.099\text{Ry}$ , aproximadamente unos  $1.35\text{eV}$ , que es comparable al valor experimental de  $1.17\text{eV}$ <sup>5, 14, 18</sup> y a otros valores obtenidos en otras investigaciones con diferentes métodos.

#### La energía total

La tabla 2, muestra los resultados del cálculo de la energía total del estado fundamental para los diferentes valores del parámetro  $\gamma$  que se muestran. La energía total es de  $-16.29\text{Ry}$  para una mínima transferencia de carga electrónica a las esferas intersticiales de la red cristalina, con una región de energía prohibida (gap) de  $0.115\text{Ry}$ , que equivale a  $1.56\text{eV}$ . Aunque el sistema presenta su carácter semiconductor para el valor mínimo del parámetro de transferencia de carga ( $\gamma = 0$ ), para una máxima transferencia de carga electrónica ( $\gamma = 1.0$ ) a las esferas intersticiales de la red cristalina, la energía total del sistema es  $-16.85\text{Ry}$  que resulta la energía mínima, con una región de energía prohibida de  $0.099\text{Ry}$ , equivalente a  $1.35\text{eV}$  de menor valor que para la mínima transferencia de carga electrónica a las esferas Intersticiales de la red cristalina. Por otro lado la máxima transferencia de la carga electrónica ( $\gamma = 1.0$ ) a las esferas intersticiales de la red cristalina minimiza la energía total, lo que implica una mayor estabilidad del sistema.

### Referencias bibliográficas

- 1 Skriver H. L. *The LMTO Method*, Springer, New York, 1984
- 2 Cabrera Arista C. Nowak H. J. *Uso de La Corrección de Auto Energía en el Cálculo de la Estructura Electrónica de Sólidos Cristalinos*, Lima: Facultad de Ciencias Físicas. UNMSM, 1996.
- 3 Kohn W, "Nobel lecture: Electronic Structure of matter – wave functions and density functionals", *Review of Modern Physics*, vol. 71, N° 5, 1999.
- 4 Rasero D. A. "Estudio mediante tight-binding y metodo montecarlo de las propiedades electronicas de Si y Ge", *Revista colombiana de Fisica*, vol. 41, N° 3, 2009.
- 5 Cohen M. and Chelikowsky J. R. "Electronic Structure and Optical Properties of semiconductors". Edition 2. Springer-Verlag, Berlin 1989.
- 6 Kohn, W. and Sham, L. J. *Physical Review*, 1965, **140**, 1133
- 7 Janak, J. F. *Physical Review B*, 1978, **18**, 7165.
- 8 Levy, M. *Bull. American Physics Society*, 1979, **24**, abstrac EI16
- 9 Hohenberg P. and Kohn W. Spin Density Theory. *Physics Review B*, 1964, **136**, 864.
- 10 Slater J. C. *The Self Consistent Field for Molecules and Solids*, New York: McGraw-Hill, 1, 1974.
- 11 Ashcroft N. W. and Mermin N. D. "*Solid State Physics*". Holt: Rinehart and Winston, New York, 1976.
- 12 Nowak H. J. *Conferencias sobre Calculo de la Estructura Electrónica con el Método LMTO*, Bogota, Colombia, 1991.
- 13 Perdew J. P. And Zunger, A. Spin Density Functional Theory, *Physical Review B*, 1980, **30**, 5048.
- 14 Nowak H. J. "Calculo de estructura electrónica en semiconductores de estructura zinkblende", *Rev. Concytec* 1993.
- 15 Chelikowsky J. R. and Louis S. G., "First principles linear combination of atomic orbitals for the cohesive and structural properties of solids" application to diamond". *Physical review B* 1984, **29**, 3470.
- 16 *Handbook of Chemistry and Physics*, 58th ed. Edited by R. C. Weast (CRC, Cleveland, 1978)
- 17 Von Barth U. and Hedin L. *Journals Physics C*, 1972, **5**, 1629.
- 18 Wang C. S. "First principles electronic structure of Si, Ge, GaP, GaAs, ZnS, ZnSe. *Physical Review B*, N° 6, vol. 24, 1981.

Correo electrónico: ccarista@hotmail.com