

Tesis de Posgrado

Estudio por dinámica molecular de la difusión de Si y depósito de C sobre la superficie (001) de Si

Fu, Chu Chun

2001

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Fu, Chu Chun. (2001). Estudio por dinámica molecular de la difusión de Si y depósito de C sobre la superficie (001) de Si. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3341_Fu.pdf

Cita tipo Chicago:

Fu, Chu Chun. "Estudio por dinámica molecular de la difusión de Si y depósito de C sobre la superficie (001) de Si". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2001. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3341_Fu.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Tema de Tesis

Estudio por dinámica molecular de la difusión de Si y depósito de C sobre la superficie (001) de Si

Autor

Chu Chun FU

Directora de Tesis

Dra. Mariana WEISSMANN

Co-Director

Dr. Alberto Andrés SAUL

Lugar de Trabajo

Departamento de Física.

Comisión Nacional de Energía Atómica

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de
Buenos Aires

Área: Ciencias Físicas

Mayo de 2001

Nº 3.348

Resumen

La superficie (001) de silicio ha sido objeto de numerosos estudios debido a sus interesantes propiedades, que aportan al avance de la física de semiconductores y a sus aplicaciones en dispositivos microelectrónicos. Si(001) es además un buen candidato para usar como sustrato del crecimiento de capas delgadas de carbono amorfo, material que tiene una dureza comparable a la del diamante. En esta tesis se estudiaron tres problemas vinculados con esta superficie:

1. El movimiento de balanceo (flipping) de los dímeros de Si(001) y su correlación dinámica, tanto en la superficie perfecta como en la presencia de defectos. El período característico del balanceo y la correlación del movimiento de dímeros vecinos fueron investigados usando el método de simulación por dinámica molecular tight-binding. Los resultados fueron corroborados en parte por cálculos de primeros principios y también comparados con los obtenidos por un modelo de Ising bidimensional. Son importantes para la interpretación de imágenes obtenidas por STM a diferentes temperaturas.

2. La estabilidad y difusión de dímeros de Si adsorbidos sobre la superficie Si(001) a temperatura alta. Se observaron diferentes caminos y mecanismos de difusión en la simulación por dinámica molecular. Los resultados se compararon con los de cálculos a 0K y con los datos experimentales obtenidos por STM disponibles en la literatura. También se estimaron las energías de activación de algunos de estos procesos.

3. El depósito de carbono sobre Si(001), tratando de simular el experimento realizado en Tandar. Con este propósito se propuso un modelo tight-binding para sistemas mixtos de C y Si, a partir de los modelos conocidos para los materiales puros. Se observó la formación de una capa de SiC amorfo, que sirve como interfaz para crecer sobre ella el carbono amorfo duro, y se estudiaron sus propiedades estructurales y electrónicas. En particular, se lo caracterizó por su densidad, sus funciones de distribución radiales y angulares, su orden químico y su densidad de estados electrónicos.

Palabras claves: dinámica molecular, Si(001), carbono amorfo duro (diamond-like film), difusión superficial.¹

Molecular dynamics study of diffusion of Si and deposit of C atoms on Si(001)

Abstract

The surface Si(001) has been studied in a large number of previous papers, due to its interesting physical properties. These studies have improved the knowledge of semiconductor physics and led to its application in micro-electronic devices. Si(001) is also an excellent substrate for the growth of amorphous carbon thin films, which have a hardness similar to that of diamond. In this thesis three problems related to Si(001) have been studied:

1. The flipping of the surface dimers on Si(001) and its dynamical correlation, in the case of perfect and defective surfaces. The characteristic time between flips and the probability of correlated flips, when two nearest neighbouring dimers exchange their buckling positions, have been studied using tight binding molecular dynamics simulations. The results have been compared with first principles calculations and with Monte Carlo simulations using a two-dimensional Ising model. They are important in order to understand STM images and their temperature dependence.

2. The stability and diffusion of Si adsorbed dimers on Si(001) at high temperature. Several mechanisms and diffusion pathways have been observed by means of molecular dynamics simulations. The results have been compared with those from first principles calculations, at 0K, and also with available STM experimental ones. The dynamical activation energies along some pathways have also been estimated.

3. The deposit of energetic C atoms over Si(001), attempting to simulate the experimental procedure used in Tandem Laboratory. For this purpose we have proposed a tight binding model for systems containing both Si and C atoms starting from the available models for the pure materials. The formation of an amorphous SiC (a-SiC) thin film has been observed. It may be the interface over which the amorphous carbon thin film would grow. Structural and electronic properties of the a-SiC film so obtained have been investigated, in particular the density, the radial and angular distribution functions, the chemical order

and the local density of electronic states.

Keywords: tight binding molecular dynamics, Si(001), diamond-like films, surface diffusion

Índice

1	Introducción General	1
1.1	Superficie (001) de Si	1
1.2	Carbono y Carburo de Silicio amorfos .	6
f		
2	Método de estudio: dinámica molecular con interacción de enlaces fuertes (tight binding molecular dynamics)	10
2.1	Introducción .	10
	Modelos tight binding	12
2.2.1	El hamiltoniano tight binding	12
2.2.2	Modelo tight binding I	14
2.2.3	Modelo tight binding II (dependiente del entorno)	16
2.2.4	Modelo tight binding III (para sistemas mixtos de C y Si)	18
2.3	Dinámica molecular .	25
2.3.1	Introducción .	25
2.3.2	Optimización de estructuras	26
2.3.3	Dinámica molecular a temperatura constante .	29
3	Propiedades estructurales y electrónicas de la superficie (001) de Silicio	33
3.1	Introducción	33

3.2 Método de cálculo .

3.3 Resultados .

3.3.1 Superficie Si(001) sin defectos

3.3.2 Modelo de Ising para la superficie

3.3.3 Si(001) con una vacancia de dímerno (SDV)

3.4 Conclusiones

4 Adsorción y difusión de dímeros de Si en Si(001)

4.1 Introducción .

4.2 Método de cálculo .

4.3 Resultados de la simulación

4.4 Discusión

4.5 Conclusiones

5 Depósito de átomos de carbono sobre Si(001)

5.1 Introducción .

5.2 Método de cálculo .

5.3 Resultados .

5.3.1 Depósito de los primeros átomos de C' sobre Si(001)

5.3.2 Formación de una capa amorfa de SiC'

5.4 Conclusiones

6 Conclusiones Generales

Apéndice

A Parámetros de los modelos tight binding

A.1	Parámetros del modelo tight binding I para Si	98
A.2	Parámetros del modelo tight binding II para Si .	100
A.3	Parámetros del modelo tight binding III para C y Si .	102

Capítulo 1

Introducción General

El tema de esta tesis es el estudio del movimiento de átomos en la superficie de silicio (001) y del depósito de átomos de carbono sobre esa misma superficie, usando como técnica la simulación por dinámica molecular con un modelo de enlaces fuertes (tight binding molecular dynamics).

1.1 Superficie (001) de Si

Los materiales semiconductores han sido objeto de intensos estudios, tanto experimentales como teóricos, a partir de los años 40 debido a sus interesantes propiedades electrónicas y ópticas. En particular, las superficies e interfaces de semiconductores juegan un papel muy importante en la tecnología microelectrónica, lo que aumentó el interés de su estudio desde los años 60. Esta tecnología requiere cristales semiconductores de dimensiones microscópicas y de alta calidad, por lo cual es cada vez más importante el estudio de las propiedades de las superficies a escala atómica y el estudio del crecimiento homoepitaxial. Las superficies de silicio son muy buenas candidatas para este tipo de estudio, no sólo por su propia importancia en la microelectrónica sino también porque sirven como sustrato para crecer otros materiales interesantes como, por ejemplo, capas delgadas de diamante o

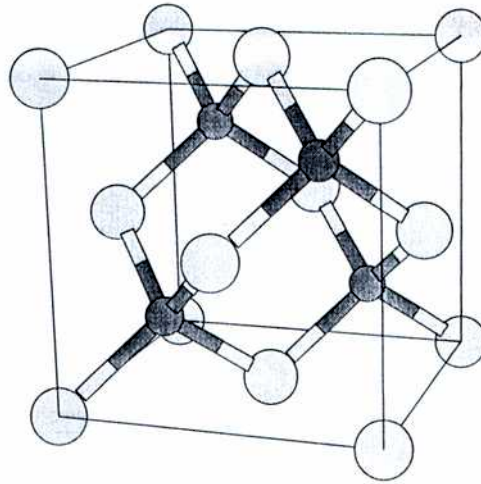


Figura 1.1: Celda unidad de un cristal con estructura zinc blenda. Si todas las esferas representan un mismo tipo de átomo se reduce al caso del diamante.

de carbono amorfo superduro.

El Si, como otros elementos del grupo IV de la tabla periódica, cristaliza en la estructura del diamante, que se muestra en la Fig. 1.1. Sus superficies se reconstruyen de más de una manera, dependiendo de condiciones como la dirección en que se corta el cristal, o el crecimiento epitaxial, o un recocido térmico o la presencia de defectos. Se conocen cerca de 300 formas diferentes de la superficie de Si [1]. Por qué se reconstruyen las superficies? Al cortar un cristal según cierta dirección queda expuesta una superficie libre, o sea que falta al menos un enlace por átomo de la superficie. En el caso de los semiconductores, que tienen enlaces muy direccionales, el enlace cortado se llama 'dangling bond' y contiene un electrón cuyo espín no está apareado. Estos dangling bonds son inestables, tienden a formarse nuevos enlaces que lleven al sistema a un mínimo local de energía. La superficie se 'relaja' o se 'reconstruye' dependiendo de la posibilidad de formar esos enlaces nuevos. La superficie se relaja cuando los átomos superficiales se mueven respecto de sus posiciones originales, sin modificar la periodicidad del cristal. En cambio, la reconstrucción implica movimientos de átomos que cambian la periodicidad del cristal y disminuyen su simetría original. Las superficies de semiconductores se reconstruyen porque así bajan su energía, mediante formación de nuevos enlaces, y mantienen el carácter semiconductor del material.

La superficie Si(001) es la que se produce con más facilidad por crecimiento artificial, usando la técnica MBE (molecular beam epitaxy). Hasta muy recientemente se aceptaban como resultados bien establecidos su reconstrucción $c(4 \times 2)$ a temperatura baja y la transformación a $p(2 \times 1)$ a temperatura ambiente (Fig. 1.2). La periodicidad doble ($2 \times$) puede presentarse a lo largo de la dirección $[110]$ o de la $[-110]$; la notación $p(2 \times 1)$ se refiere al primer caso y la $p(1 \times 2)$ al segundo. Se observan con frecuencia terrazas $p(2 \times 1)$ y $p(1 \times 2)$ separadas por escalones monoatómicos [2], y en realidad el estado fundamental de Si(001) consiste en la coexistencia de dominios de ambos tipos. En la superficie ideal de Si(001), no reconstruida o (1×1) , cada átomo superficial tiene dos dangling bonds o enlaces no saturados. En las reconstrucciones $c(4 \times 2)$ y $p(2 \times 1)$ los átomos superficiales se dimerizan formando cadenas de dímeros asimétricos, pero difieren porque en la $c(4 \times 2)$ las direcciones de asimetría (buckling) son opuestas para dímeros vecinos mientras que en la $p(2 \times 1)$ son iguales. En estos dímeros asimétricos hay una transferencia de carga de un átomo al otro, uno de los átomos tiene su orbital p_z casi totalmente ocupado y otro átomo lo tiene casi vacío. El átomo con más carga es el que se aleja de la superficie (átomo 'up') y el de menos carga el que se acerca a la superficie (átomo 'down').

La microscopía de efecto túnel provee una forma directa de observar estos dímeros asimétricos, identificándolos principalmente por la densidad local de estados electrónicos (LDOS). En los átomos 'up' ella presenta un máximo cerca del último nivel ocupado, mientras que en los átomos 'down' lo tiene cerca del primer nivel desocupado. En los experimentos realizados a temperatura ambiente la mayoría de los dímeros aparecen como simétricos, no se distingue un átomo 'up' y otro 'down'. Esto se debe al tiempo de resolución del STM, que promedia el movimiento de balanceo (flipping) de los dímeros. Estos oscilan miles de veces entre las dos posiciones de asimetría equivalentes en el tiempo de resolución del STM, que es de milésimas de segundo. A temperaturas por debajo de 100K el movimiento de balanceo de los dímeros se congela y la superficie se ve por STM con la reconstrucción $c(4 \times 2)$. Pero según unos trabajos experimentales muy recientes [3] parece que por debajo de 10K los dímeros otra vez se ven como simétricos, lo que ha creado nuevas discusiones sobre el cuál es el estado fundamental de Si(001). Esto podría deberse a la modificación de la energía de activación para el balanceo por efecto de la interacción entre el instrumento y la muestra.[4], que se hace más importante a temperaturas bajas, pero el tema está todavía en discusión.

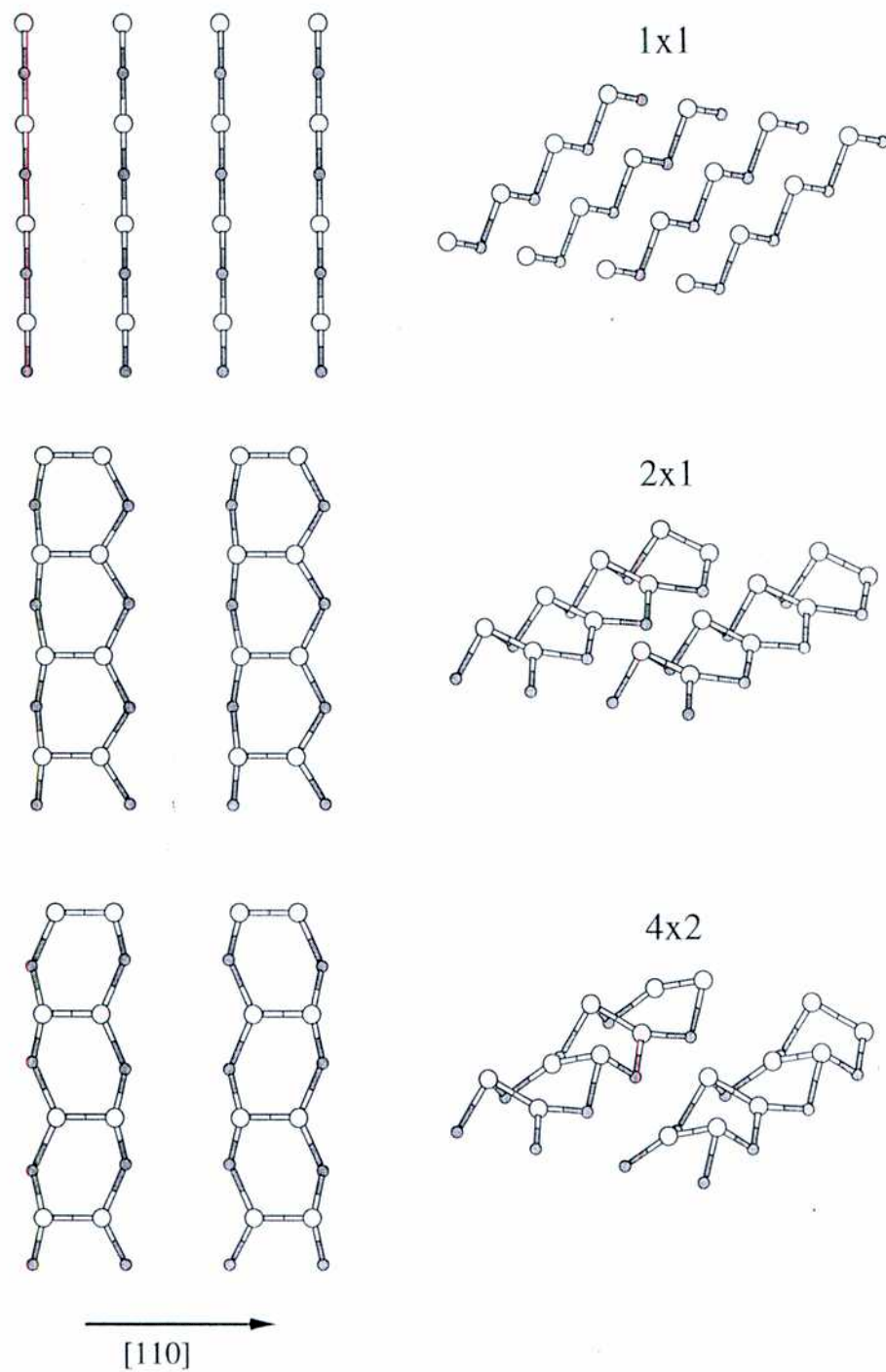


Figura 1.2: Vista superior (izquierda) y lateral (derecha) de la superficie (001) de Si; sin reconstrucción, 1x1, y reconstruida p(2x1) y c(4x2). Los dímeros se forman a lo largo de la dirección [110]. Los círculos claros son átomos de la superficie, y los oscuros, los de la segunda capa.

Para simular una superficie se puede considerar un sistema periódico en dos direcciones, x e y , con un número suficiente de capas atómicas en la dirección z perpendicular (slab). La simulación puede hacerse de dos formas: exigiendo que el slab tenga simetría de inversión, y de esta manera tanto la primera como la última capa atómica representarían la superficie experimental, o manteniendo fijas las últimas capas del slab para representar un sistema semiinfinito. El número de capas a tener en cuenta dependerá por supuesto del problema a estudiar; en la primera opción se requiere que las capas centrales del slab tengan las mismas propiedades estructurales que el volumen del material y en la segunda opción se requiere que tanto la superficie como las capas cercanas a ella estén desacopladas de las capas fijas.

Para el estudio del movimiento de los dímeros en la superficie Si(001) ha sido muy importante el avance en la capacidad de cálculo de las computadoras, que permite simular la superficie por una celda unidad mayor y utilizar métodos más precisos. Por ejemplo, en esta tesis estudiamos problemas como los movimientos correlacionados de los dímeros superficiales y la influencia de defectos en esos movimientos y comparamos los resultados de la simulación con resultados experimentales. Por STM se han identificado tres tipos de defectos puntuales en Si(001): A, B, y C. El tipo A es el más estable y consiste en la falta de un dímero de la superficie (en el capítulo 3 de esta tesis nos referimos especialmente a él). El tipo B consiste en la falta de dos dímeros adyacentes y en el tipo C faltan dos átomos vecinos pero pertenecientes a dos dímeros distintos. Estos defectos han sido observados sólo a temperatura ambiente e involucran una reestructuración de los átomos vecinos de la segunda capa. Su existencia afecta notablemente el movimiento de los dímeros vecinos al defecto.

Otro problema importante en la física de superficies es el proceso de epitaxia, o crecimiento de un material sobre un sustrato, por ejemplo a partir de átomos provenientes de la fase gaseosa. Se trata de un proceso fuera del equilibrio, que involucra factores termodinámicos y cinéticos. Se necesita entender el papel que juega cada uno de estos factores para poder controlar las propiedades de las superficies obtenidas. Algunos factores cinéticos importantes son: el mecanismo de difusión de átomos adsorbidos (ad-átomos) en las terrazas, a lo largo o perpendicularmente a los escalones o cerca de las islas, la dinámica y la nucleación de las especies adsorbidos más estables, los mecanismos con que los ad-átomos se adhieren o se desprenden de escalones y de islas. La difusión de especies adsorbidas

afecta directamente la calidad de las capas crecidas porque controla la uniformidad de la superficie, por ejemplo, si la difusión de los ad-átomos estuviera confinada a una isla se favorecería el crecimiento tridimensional frente a bidimensional, la superficie crecida será rugosa. Los ad-átomos individuales (monómeros adsorbidos) se mueven con más velocidad que los ad-dímeros en la superficie, de manera que son casi invisibles experimentalmente a temperatura ambiente. Por otra parte, cuando dos monómeros se encuentran tienen gran probabilidad de formar un dímero. Por esta razón en esta tesis (capítulo 4) se estudia la estabilidad y los mecanismos de difusión de dímeros adsorbidos, comenzando con una terraza libre de escalones en Si(001). Intentamos contestar preguntas como: ¿Cómo se mueven los ad-dímeros en la superficie? ¿Son inestables frente a la disociación?

1.2 Carbono y Carburo de Silicio amorfos

Los carbonos amorfos (a-C), y en particular aquellos con alta concentración de enlaces sp^3 y densidad cercana a la del diamante (ta-C), tienen algunas propiedades muy atractivas como por ejemplo la dureza, la baja fricción, la transparencia a rayos infrarrojos y la baja reactividad química. Esto hace que pueda tener aplicaciones tecnológicas importantes, como recubrimiento protector para discos duros magnéticos o para plásticos, como ventana para rayos infrarrojos, como elemento para fabricar diodos por heterojunturas con Si, etc. Las propiedades específicas de los a-C dependen fuertemente de su estructura microscópica y por lo tanto del proceso de formación. Por ejemplo, para obtener a-C densos y con alto porcentaje de enlaces sp^3 es conveniente hacer incidir sobre un sustrato iones que contienen C, acelerados con energías de entre 20 a 500 eV. Las técnicas más usuales de formación de a-C son [5]:

- el tratamiento a alta temperatura y presión de precursores, como en la fabricación del diamante

- cátodo de carbono: El arco catódico al vacío, con una descarga de alta corriente (≥ 10 A), y de bajo voltaje (≤ 30 V), provee una fuente de plasma de C para producir capas densas de a-C.

!
-ablación láser: Un pulso intenso de láser se aplica sobre un blanco (target) de manera que los átomos que emita el blanco se depositen en un sustrato.

-sputtering, o bombardeo de un blanco por átomos de gas noble, por ejemplo argón sobre un blanco de grafito, provee átomos de carbono que luego se depositan sobre el sustrato.

-depósito de iones energéticos de hidrocarburos sobre algún sustrato, con la posterior pérdida de los átomos de hidrógeno.

El capítulo 5 de esta tesis se refiere a un experimento numérico que simula el depósito de iones de metano acelerados sobre un sustrato de Si. Las propiedades del amorfo formado dependerán esencialmente de la energía de los iones incidentes y de las características del sustrato. El sustrato de Si con la superficie libre en la dirección (001) fué elegido para esta simulación porque parece ser un buen candidato para crecer ta-C, dada su habilidad para generar enlaces sp3. En realidad, se forma una interfaz de carburo de silicio amorfo (a-SiC) sobre el sustrato y sobre ésta recién crecen las capas de a-C. Estas interfaces de a-SiC, como otros compuestos amorfos binarios (por ejemplo a-GaAs), son de por sí materiales muy interesantes para aplicaciones tecnológicas. Son semiconductores muy estables hasta altas temperaturas, que pueden ser empleados en turbinas y en reactores, y también son utilizados en celdas solares. Por ese motivo también merecen ser estudiados y caracterizados desde el punto de vista teórico a partir de su estructura microscópica.

La tesis está organizada de la siguiente manera: En el capítulo 2 se describe el método de cálculo utilizado. El código de dinámica molecular se desarrolló íntegramente, y para los elementos de matriz tight binding y el potencial repulsivo de corto alcance de los materiales puros se usaron diferentes aproximaciones que están en la literatura. Los cálculos se hicieron en varias computadoras: la SUN del Centro de Cómputos de CNEA, PC-Linux del Departamento de Física de CNEA, algunas del Laboratorio CRMC2-CNRS de Marsella, Francia, y finalmente la supercomputadora Clementina II, que permitió mejorar considerablemente la estadística. En los capítulos 3 y 4 se tratan problemas relacionados con el movimiento de átomos en la superficie Si(001), que responden a preguntas surgidas del laboratorio francés. En el capítulo 5 se analizan los resultados de la simulación del depósito de

carbono sobre silicio, que intenta modelar experimentos realizados en el laboratorio Tandar, y en el capítulo 6 hay algunas conclusiones generales. Así presentados, los resultados están ordenados según la complejidad de los problemas a resolver, que no es el mismo orden en que fueron realizados los cálculos correspondientes, como puede apreciarse por las fechas de las publicaciones.

Referencias

- [1] G. P. Srivastava Rep. Prog. Phys. **60**, 561 (1997)
- [2] O. L. Alerhand, D. Vanderbilt, R. D. Meade, y J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. **61**, 1973 (1988)
- [3] Ver por ejemplo T. Yokoyama, y K. Takayanagi, Phys. Rev. B **61**, R5078 (2000)
- [4] T. Mitsui, y K. Takayanagi, Phys. Rev. B **62**, R16251 (2000)
- [5] D. R. McKenzie, Rep. Prog. Phys. **59**, 1611 (1996)

Capítulo 2

Método de estudio: dinámica molecular con interacción de enlaces fuertes (tight binding molecular dynamics)

2.1 Introducción

La dinámica molecular es una técnica muy útil para estudiar la cinética de procesos a temperatura finita, y también para encontrar los estados de mínima energía de sistemas con muchos grados de libertad. Consiste esencialmente en la integración numérica de las ecuaciones de Newton y por lo tanto las aproximaciones difieren en la manera de calcular las fuerzas entre los átomos o moléculas que componen el sistema. Dependiendo del tamaño del sistema y del tipo de problema que se intente estudiar se pueden utilizar potenciales clásicos, de enlaces fuertes (tight binding), o realizar cálculos de primeros principios usando la teoría funcional de la densidad (DFT) para describir la interacción entre los átomos del sistema.

Las simulaciones con potenciales clásicos tienen la ventaja de que pueden tratar sistemas de decenas de miles de átomos y estudiar su evolución durante miles de pico-segundos sin mucho esfuerzo computacional. Sin embargo, es bien conocido que no se pueden representar adecuadamente las ligaduras covalentes y direccionales de C y Si con potenciales clásicos de a pares. Aún con potenciales más complicados, que involucran interacciones de tres cuerpos [1, 2, 3, 4, 5], muchas propiedades como por ejemplo las diferentes reconstrucciones de Si(001) y Si(111), o la energética de los átomos adsorbidos en esas superficies no están bien descritas. La razón principal es que es muy difícil incorporar en potenciales clásicos la direccionalidad de las ligaduras de C y Si, que es de naturaleza cuántica. Algunos valores experimentales pueden reproducirse, pero es imposible relacionarlos con sus orígenes electrónicos y por lo tanto los resultados de simulaciones con potenciales clásicos son limitados.

En el otro extremo se encuentran las simulaciones de primeros principios, por ejemplo la dinámica molecular tipo Car Parrinello. Estos métodos proporcionan resultados de mayor precisión, tanto para propiedades estructurales como electrónicas. Por su alto costo computacional sólo son apropiados para tratar problemas de pocos átomos (~ 100 átomos) y con tiempo de simulación corto (~ 10 ps).

Entre estos extremos se ubica la dinámica molecular que describe las interacciones entre los átomos con un hamiltoniano tight binding (parte atractiva) más un potencial repulsivo. Este último contempla tanto la repulsión entre los iones como el doble conteo de la interacción entre electrones en el término tight binding. Este método es muy adecuado para estudiar semiconductores porque la direccionalidad de las ligaduras entra de forma natural a través de la estructura electrónica, y porque para representar los estados electrónicos se requieren pocos orbitales atómicos. En consecuencia, nos permite tratar sistemas de cientos de átomos y tiempos de simulación de cientos de pico-segundos con costo computacional accesible. La descripción de algunas propiedades, estructurales y electrónicas, puede ser comparable a la de dinámica molecular de primeros principios si se tiene cuidado que los elementos de matriz tight binding sean transferibles de un sistema a otro. Se entiende como modelo transferible al que describe satisfactoriamente las interacciones de un tipo de átomo con sus vecinos en diferentes entornos, como redes cristalinas, superficies, líquidos, amorfos, y moléculas usando las mismas expresiones.

A continuación se describen los diferentes modelos tight binding implementados y utilizados en esta tesis, y luego algunos detalles técnicos de la dinámica molecular usada.

2.2 Modelos tight binding

2.2.1 El hamiltoniano tight binding

La aproximación tight binding es apropiada para describir sistemas donde los electrones están localizados y fuertemente ligados a sus respectivos núcleos, y por lo tanto la interacción entre electrones de diferentes átomos es débil. En general el alcance de estas interacciones se considera sólo hasta unos pocos vecinos en la red cristalina.

Dentro de esta aproximación el hamiltoniano de los electrones en una red cristalina se considera como una suma de hamiltonianos de un electrón, y cada uno de los términos se puede describir como el hamiltoniano atómico H_{atom} más una corrección U [6]

$$H_{TB} = H_{atom} + U \quad (2.1)$$

Una autofunción de H , $\psi(\mathbf{r})$, será una función de Bloch de la forma:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})\Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.2)$$

donde \mathbf{R} es un vector de la red de Bravais, \mathbf{k} es un vector de onda, en la primera zona de Brillouin y Φ es una combinación lineal de autofunciones atómicas $\chi_n(\mathbf{r})$.

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_n b_n \chi_n(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

Sustituyendo la expresión de $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ en la ecuación de Schrodinger,

$$H_{TB}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

multiplicando por la izquierda por $\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$ e integrando en \mathbf{r} se obtiene una ecuación secular, es decir, un sistema de ecuaciones lineales a resolver. Para simplificar, los modelos que usaremos en este trabajo desprecian integrales de más de dos centros y el solapamiento de orbitales atómicos de diferentes sitios. En ese caso queda:

$$(E(\mathbf{k}) - E_m)b_m = \sum_n U_{mn}(0)b_n + \sum_n \left(\sum_{\mathbf{R}} U_{mn}(\mathbf{R}) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}) \right) b_n \quad (2.5)$$

si se define la integral de salto $U_{mn}(\mathbf{R})$ como:

$$U_{mn}(\mathbf{R}) = \int \psi_m^*(\mathbf{r})U(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})d\mathbf{r} \quad (2.6)$$

donde los índices m y n indican tanto átomo como orbital y E_m es la energía del orbital correspondiente.

Para construir la matriz del hamiltoniano tight binding se parametrizan las integrales de salto usando los resultados de cálculos de estructuras electrónicas por métodos de primeros principios. Estas integrales de salto se componen de una parte radial, que depende de las distancias interatómicas y una parte angular dada por Slater Koster[7]. En un modelo tight binding con base mínima se necesitan cuatro parámetros de tipo Slater Koster $ss\sigma$, $sp\sigma$, $pp\sigma$, $pp\pi$ para describir las integrales de salto de los elementos del grupo IV de La Tabla periódica (C, Si, Ge etc.) que tienen orbitales de valencia s y p .

En las siguientes subsecciones se describen diferentes expresiones de la parte radial de integral de salto según diferentes modelos tight binding.

2.2.2 Modelo tight binding I

En esta subsección se describe un modelo tight binding transferible, que va ha sido probado para varios sistemas en la literatura, y que nosotros hemos implementado para el estudio de la superficie (001) de Si [8].

En este modelo la energía tiene varios términos:

$$E = \sum_j n_{cj} \langle \psi_j | H_{TB} | \psi_j \rangle + E_{rep} + T + E_0 N \quad (2.7)$$

El primer término proviene del hamiltoniano tight binding y es la energía electrónica, o suma de las energías de los niveles ocupados, n_{cj} es la ocupación del nivel j . A éste hay que agregarle E_{rep} , que es la energía repulsiva entre iones, y no está contemplada en la aproximación tight binding, la energía cinética de los iones T y una constante aditiva de energía por átomo E_0 .

Las integrales de salto de Slater Koster ($ss\sigma, sp\sigma, pp\sigma, pp\pi$) tienen en este modelo una expresión analítica con varios parámetros como función de las distancias interatómicas $r_{i,j}$:

$$h_\alpha(r_{i,j}) = h_\alpha(r_0)(r_0/r_{i,j})^n \exp(n(-(r_{i,j}/r_c)^m + (r_0/r_c)^m)) \quad (2.8)$$

Los parámetros $h_\alpha(r_0)$, r_0 , r_c , n y m se obtienen ajustando las energías a las calculadas por métodos de primeros principios para varias estructuras cristalinas de Si (ver Apéndice A), y α puede ser $ss\sigma, sp\sigma, pp\sigma$ o $pp\pi$.

La energía repulsiva tiene también una forma analítica:

$$E_{rep} = \sum_i f(\sum_j \phi(r_{ij})) \quad (2.9)$$

donde f es un polinomio de grado cuatro cuyo argumento $\phi(r_{ij})$ tiene la misma expresión analítica que $h_\alpha(r_{i,j})$ y representa un potencial repulsivo entre el par de átomos i y j . Tanto para h como para ϕ se impone una distancia de corte $r_c = 4.16\text{\AA}$, a partir de la cual estas funciones se anulan. Si uno va a utilizar un modelo tight binding para realizar simulaciones de dinámica molecular es fundamental que estas funciones decaigan en forma suave a cero para no introducir discontinuidades en las fuerzas y por eso es necesario reemplazarlas por un polinomio de tercer grado entre $r = 4.1\text{\AA}$ y 4.16\AA . En el punto de empalme se exige continuidad de la función y de la derivada, luego los polinomios y sus derivadas van a cero

= 4.16\text{\AA}

La fuerza para mover el átomo i se compone de una parte atractiva, de Hellmann Feymann[9], que resulta del H_{TB} como:

$$F_i = - \sum_j n_{ej} \langle \psi_j | \partial H_{TB} / \partial \mathbf{r}_i | \psi_j \rangle \quad (2.10)$$

y una parte repulsiva que es clásica, y se calcula como menos el gradiente del potencial repulsivo.

Este modelo ha probado ser bastante transferible, en el sentido que describe bien muchas propiedades fuera de la base de datos usada para ajustar los parámetros. Reproduce bien las energías de diferentes estructuras cristalinas de Si, las constantes elásticas, energías de formación de vacancias en Si diamante, el calor latente de fusión de Si, la función de distribución radial de Si líquido etc. Sin embargo, sobreestima en un 35 a 45% la frecuencia de fonones de las ramas ópticas y predice longitudes de ligaduras en clusters de Si más largas que las obtenidas por cálculos de primeros principios. En el capítulo 3 de esta tesis veremos que da una descripción satisfactoria de algunas de las propiedades importantes de

la superficie (001) de Si, como el ordenamiento en energía de las diferentes reconstrucciones, pero falla en la energética de los dímeros adsorbidos. Para lograr una mejor descripción de esto último, que es esencial para el estudio de la difusión de dímeros en dichas superficies, es necesario implementar un modelo tight binding para Si dependiente del entorno.

2.2.3 Modelo tight binding II (dependiente del entorno)

Una propiedad importante de los modelos tight binding parametrizados es su capacidad para describir satisfactoriamente sistemas donde el átomo de Si se encuentre en diferentes entornos. Por ejemplo, el modelo descrito en la subsección anterior [8] es muy útil para sólidos pero falla en la predicción de algunas propiedades de sistemas de baja dimensionalidad, como clusters y superficies. Una de las mayores limitaciones en la transferibilidad de estos modelos proviene de despreciar las integrales de salto de más de dos centros. Bajo esta aproximación, como la magnitud de la interacción sólo depende de la distancia entre dos átomos, no es posible distinguir si un átomo es un primer vecino o un vecino más lejano de un átomo dado.

En esta subsección se describe un modelo tight binding para Si, [2], donde los parámetros tight binding y los potenciales repulsivos no sólo dependen de la distancia interatómica sino también del entorno. Se muestra que con estas modificaciones aumenta la transferibilidad del modelo, o sea que provee una descripción satisfactoria para Si en mayor número de configuraciones diferentes.

Para mantener la simplicidad de las expresiones, tanto las integrales de salto h como los potenciales repulsivos ϕ tienen una forma análoga a las del modelo anterior:

$$h(r_{ij}) = \alpha_1 R_{ij}^{\alpha_2} \exp(-\alpha_3 R_{ij}^{\alpha_4})(1 - S_{ij}) \quad (2.11)$$

donde r_{ij} es la distancia entre átomos i y j . Los efectos del entorno se tienen en cuenta en R_{ij} y S_{ij} .

$$S_{ij} = \tanh(\beta_1 \sum_l \exp(-\beta_2((r_{il} + r_{jl})/r_{ij})^{\beta_3})) \quad (2.12)$$

$$R_{ij} = r_{ij}(1 + \delta_1\Delta + \delta_2\Delta^2 + \delta_3\Delta^3) \quad (2.13)$$

Δ es un número de coordinación fraccionario, referido al número de coordinación en la estructura diamante n_0 .

$$\Delta = \frac{1}{2} \left(\left(\frac{n_i - n_0}{n_0} \right) + \left(\frac{n_j - n_0}{n_0} \right) \right) \quad (2.14)$$

S_{ij} es una función de apantallamiento, su propósito es reducir la magnitud de interacción entre dos átomos si hay otros ubicados en el medio de éstos. El apantallamiento es máximo cuando el átomo l se sitúa en la línea que unen los átomos i y j . R_{ij} es una distancia interatómica efectiva, está diseñada de tal manera que a un átomo con mayor coordinación le corresponde una mayor longitud de ligadura efectiva, y por lo tanto la interacción (por enlace) es más débil. Los elementos diagonales de la matriz tight binding (energías del sitio) se expresan como la energía del orbital correspondiente más la suma de las influencias de los demás átomos sobre el átomo en cuestión, representada por una suma de funciones de la misma forma que h . Los parámetros nuevos α_i , β_i , y δ_i etc. se determinan ajustando las bandas electrónicas y la energía cohesiva de Si en diferentes estructuras cristalinas a resultados de primeros principios. Finalmente la energía repulsiva tiene la misma forma funcional que la del modelo de la subsección anterior con argumento ϕ . Los parámetros se muestran en el Apéndice A.

Los autores de este modelo probaron que es satisfactorio para la descripción de propiedades energéticas y estructurales de cristales y de las superficies (001) y (111) de Si, pequeños agregados y bordes de granos de Si[2]. En esta tesis lo hemos usado para estudiar propiedades y difusión de monómeros y dímeros adsorbidos en estas superficies (ver capítulo 4).

Para el estudio de superficies los autores recomiendan agregar un término extra de tipo

Hubbard en las energías del sitio ya que los hamiltonianos tight binding exageran siempre la transferencia de carga entre átomos superficiales.

$$H_u = u(q_i - q_0) \quad (2.15)$$

donde u es 4eV, q_i la carga de Mulliken del átomo i , y q_0 es igual a 1. La inclusión de este término implica hacer autoconsistencia en cada paso de dinámica molecular, apropiado sólo para cálculos de corto tiempo de simulación que requieren gran precisión, por ejemplo en optimización de estructuras.

2.2.4 Modelo tight binding III (para sistemas mixtos de C y Si)

Con el propósito de simular el depósito de átomos de carbono sobre la superficie de Si(001) y la posterior formación de un film de carbono amorfo (ver capítulo 5), necesitamos construir un modelo tight binding que describa adecuadamente las interacciones C-C, Si-Si, y C-Si en diferentes entornos, desde pequeños agregados y superficies hasta redes cristalinas. Previamente se habían propuesto algunos modelos tight binding parametrizados para Si, C, y SiC sólidos, pero no resultaron apropiados para la descripción de sistemas de baja dimensionalidad. [11]. El único modelo tight binding previo, que describe razonablemente sistemas mixtos [12], utiliza una base no ortogonal y por lo tanto implica un esfuerzo computacional mayor para simulaciones de tiempos largos.

Por este motivo implementamos un nuevo modelo tight binding, que propone mantener la misma forma funcional de las interacciones C-C y Si-Si para la interacción C-Si, siguiendo el modelo descrito en la subsección 2.2.2 [13, 8]. Se ha intentado que describa lo mejor posible las propiedades estructurales de sistemas que contengan C y Si en diferentes entornos. En esta subsección mostramos algunos resultados y los comparamos con resultados experimentales o con cálculos de primeros principios. Analizamos constantes de red, energías cohesivas, módulo de bulk y bandas de energía prohibida (energy gaps) para estructuras cristalinas mixtas y también propiedades de moléculas mixtas. Es evidente

que un modelo con pocos parámetros nuevos no podrá describir todas las propiedades de sistemas que contienen C y Si, ya que son átomos con características bien diferentes, por ejemplo los radios atómicos son muy distintos. Lo que se pretende es que sea apropiado para tratar nuestro problema del depósito y formación de films de carbono amorfo sobre Si (001).

Para los elementos de matriz del hamiltoniano que corresponden a interacciones entre átomos de C y Si se usa un promedio simple de las interacciones C-C y Si-Si, mientras que para los coeficientes de la funcional f (polinomio de cuarto grado) se usan promedios pesados por las concentraciones respectivas de C y Si en el sistema. El potencial repulsivo de a pares $\phi(r)$ es también un promedio pesado de los valores correspondientes a C-C y Si-Si, porque debido a la gran diferencia de tamaño entre ambas especies de átomos un átomo de C experimenta una mayor repulsión cuando se acerca a un átomo de Si que cuando se enfrenta otro de C. Lo contrario le sucede a un átomo de Si. Los respectivos pesos en el promedio son parámetros libres a ajustar. Una elección posible es que la relación entre los pesos sea el cociente entre los cuadrados de los radios atómicos. Eso favorece la descripción de algunas propiedades de las estructuras, por ejemplo mejora el módulo de bulk en la estructura zincblenda, pero empeora otras, como la diferencia de energía entre la zincblenda (el estado fundamental) y la que le sigue en energía, la 'NaCl'. Para llegar a un compromiso se establecieron como pesos 0.60 para el $\phi_{CC}(r)$ y 0.32 para el $\phi_{SiSi}(r)$.

$$\phi_{C:Si}(r) = 0.60\phi_{CC}(r) + 0.32\phi_{SiSi}(r) \quad (2.16)$$

Con estos parámetros se ajusta bastante bien la frecuencia vibracional de la molécula SiC, la energía cohesiva y el módulo de bulk de la estructura zincblenda, y su energía relativa a la de 'NaCl'. Sin embargo, sin aumentar el número de parámetros no se pudo lograr que la energía cohesiva de SiC supere el promedio de la de Si y la de C. No creemos que este defecto del modelo sea fundamental para el estudio de los depósitos de C sobre Si(001).

En un cálculo tight binding con una sola especie de átomos el origen de energías es arbitrario pero si el sistema tiene dos o más tipos distintos de átomos es importante encontrar

un origen común para las energías. Para ésto se usó como dato en la parametrización el valor calculado por primeros principios de la transferencia de carga de Si a C en la molécula SiC [14, 15]. Las energías de sitio para orbitales *s* y *p*, resultaron respectivamente -3.63775 eV, y 3.06225 eV para C, y -3.11527 eV, 3.33483 eV para Si.

Las energías cohesivas obtenidas usando este modelo, en función del parámetro de red para las estructuras cristalinas o de la distancia para las moléculas, se muestran en la Fig. 2.1. En la Tabla 2.1 se muestran algunas propiedades calculadas para la molécula SiC para clusters (pequeños agregados) mixtos, y para las estructuras cristalinas zincblenda y CNa. Estos resultados se comparan con valores experimentales [16], con cálculos de primeros principios [17], y con cálculos de un potencial clásico con interacciones de muchos cuerpos [9]. Es importante notar del conjunto de resultados que la longitud de ligadura y la energía de un cluster mixto se ubica entre la ligadura fuerte C-C y la más débil Si-Si. En forma global el acuerdo entre nuestros resultados y los de primeros principios [19, 20] es razonable. Para mejorar la predicción de algunas propiedades como la longitud de la molécula SiC, que es poco sensible a los pesos de las interacciones repulsivas ϕ , haría falta aumentar el número de parámetros o tal vez introducir una base no ortogonal.

Para ver si el modelo es capaz de predecir propiedades de sistemas no usados en el ajuste se estudiaron las superficies de β -SiC (superficie cortada según la dirección (001)) y las impurezas de C en la superficie (001) de Si. Estos ejemplos proporcionan confianza al modelo para nuestro objetivo de estudiar la formación de carbonos amorfos.

La superficie β -SiC ha sido estudiada tanto experimentalmente [21, 22] como teóricamente [23, 24] en los últimos tiempos. De los experimentos se sabe que la superficie (001) terminada en Si tiene una transición de fase reversible, pasa de la reconstrucción $c(1 \times 2)$ donde es semiconductor a la $p(2 \times 1)$ que es metálica a $T = 400^\circ\text{C}$. La misma superficie pero terminada en C se mantiene tal cual hasta temperaturas altas, en que empiezan a evaporarse los átomos de Si. Aparecen varias reconstrucciones a medida que va disminuyendo el contenido de Si en la superficie y finalmente se llega a una superficie (1×1) sin Si [21]. Los cálculos de primeros principios predicen una estructura $p(2 \times 1)$ para superficies que terminan en Si, pero debido a que el potencial tiene un mínimo muy poco profundo la reconstrucción se destruye a $T = 400\text{K}$. Con el potencial de Tersoff se predice la reconstrucción $p(2 \times 1)$ para la superficie terminada en C o en Si a 0K.

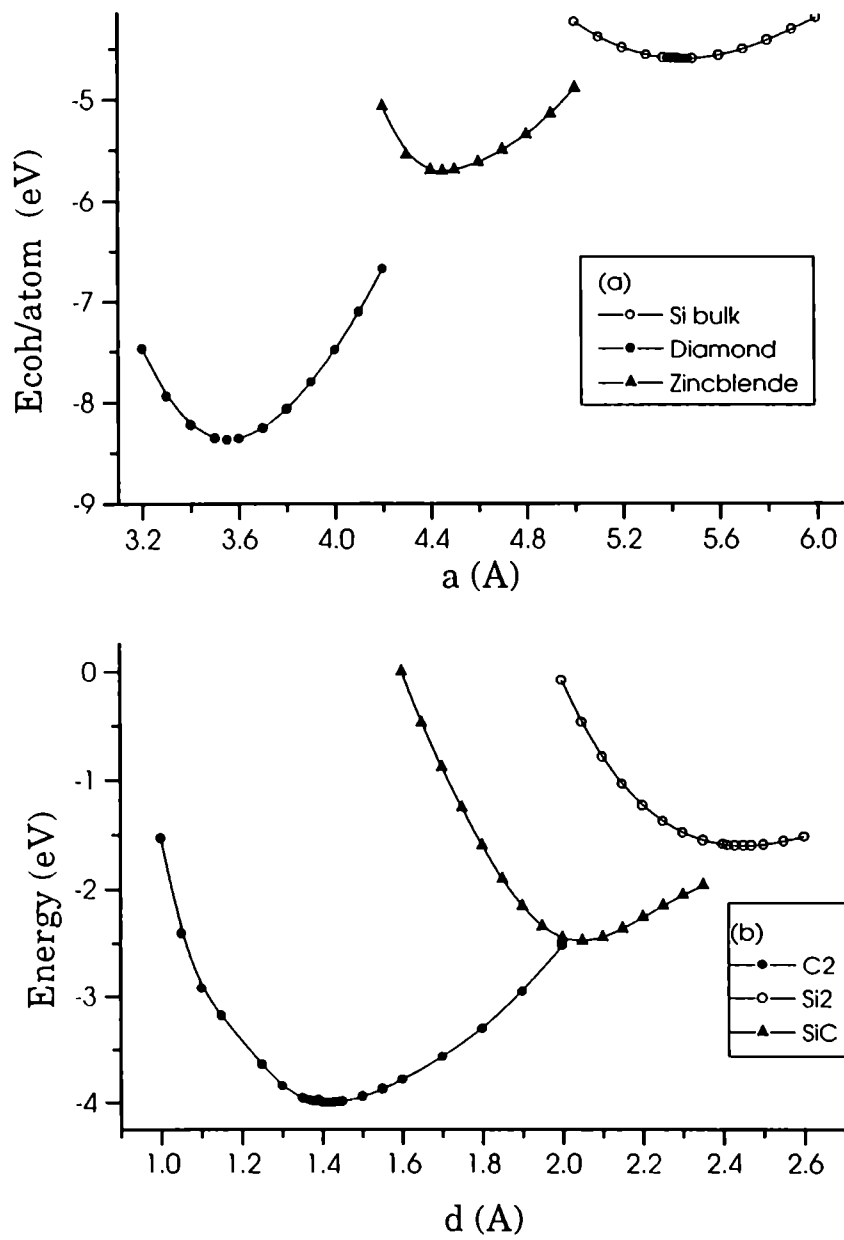


Figura 2.1: Energías de cohesión (a) en función del parámetro de red para Si, C, y SiC cristalinos. (b) en función de la distancia para moléculas C_2 , Si_2 , y SiC .

		E	B	G	q
Zincblenda					
Este cálc.	4.45	-5.71	3.12	0.91	0.36
Tersoff	4.32	-6.16	2.20		
Ab-initio	4.36	-6.66	2.12	1.21	
Exp.	4.36	-6.34	2.24	2.39	0.11
CINa					
Este cálc.	4.10	-5.61			
Tersoff	4.25	-4.66			
Ab-initio	4.03	-5.96			
Molécula	r_0	E	q	ω	
Este cálc.	2.05	-4.97	0.20	1293	
Ab-initio	1.73	-3.78	0.20	954	
Exp.	1.72	-4.64			
Cluster	E	ángulo.	d(Si-Si)	d(Si-C)	d(C'-C')
Si_2C	-2.99	78°	2.62	2.08	
Si_3	-2.51	75°	2.41		
C_3	-5.88	180°			1.31

Tabla 2.1: Propiedades calculadas para SiC cristalino, molécula y clusters, comparadas con otros cálculos: [9, 14, 16, 17]. a es el parámetro de red en Å , E es la energía de cohesión por átomo en eV , B es el módulo de bulk, G es el gap en eV , q es la transferencia de carga de Si a C, y ω es la frecuencia vibracional en cm^{-1} .

Para el estudio de superficies como vimos en el capítulo 1, es conveniente representar el sistema semiinfinito por una lámina suficientemente gruesa como para que las dos superficies no tengan interacción entre ellas. En este caso usamos un sistema periódico en 2 dimensiones (slab), cuya celda unidad es de de 9 capas atómicas con 16 átomos por capa. Para la superficie que termina en Si se obtuvo la reconstrucción $p(2 \times 1)$, estable hasta 360K, como en los cálculos de primeros principios. Los dímeros superficiales son simétricos, sus ligaduras son de 2.43Å de longitud, hay una ganancia de energía de $1.35 eV$ por átomo de superficie con respecto a la superficie ideal (sin relajación), y un gap chico de $0.17 eV$. Aparece una relajación no despreciable en los átomos de la segunda y tercera capa. Para la superficie terminada en C las estructuras (1×1) y $p(2 \times 1)$ son ambas mínimos de energía en concordancia con estudios previos.

El otro problema que estudiamos es el de las posiciones de equilibrio de uno y dos átomos de C en la superficie (001) de Si. Para este propósito la celda unidad usada fue

de 13 capas de Si con 4 átomos por capa y reconstrucción $p(2 \times 2)$. Los sitios estables de adsorción de un átomo de C en Si se obtuvieron ubicando el C en diferentes posiciones iniciales y buscando los mínimos locales mediante la técnica de optimización de estructuras. La Fig. 2.2 muestra tres de las configuraciones más estables obtenidas. La configuración (a) es la de más baja energía, con una energía de adsorción de 7.43 eV, o sea una energía de 0.61 eV menor que la de C en diamante. En esta configuración la reconstrucción original de la superficie de Si(001) se modifica levemente, el C está ligado a dos átomos de Si que no pertenecen al mismo dímero y la ligadura Si-C tiene 2.35 Å de longitud. La configuración (b) es la que le sigue en energía, 0.02 eV menor que (a). El C se sitúa encima de un átomo de Si superficial a 2.15 Å. En la configuración (c) el C se ubica como intersticial, lo que provoca el estiramiento de las ligaduras entre átomos de Si vecinos al C. Las ligaduras Si-C son de 2.2 Å con el Si más cercano de la superficie y de 2.47 Å con un Si de la segunda capa. La energía de adsorción es 0.34 eV menor que la del caso (a). En todos estos casos se observa que los C quedan muy cerca de la superficie, la incorporación de C en la red de Si es posible pero energéticamente es menos favorable. La posición sustitucional no es estable, implica una mayor deformación de la red cristalina de Si debido a la gran diferencia entre los radios atómicos de C y de Si. Este efecto está también acentuado por el tamaño limitado de la celda unidad considerada.

Para el caso de la incorporación de dos átomos de C se comenzó también con diferentes posiciones iniciales y en la Fig. 2.3 se muestran dos ejemplos representativos de las configuraciones estables obtenidas. La configuración (a) es la de más baja energía, los C se quedan adsorbidos en la superficie con la línea que los une paralela a las cadenas de dímeros de Si superficiales, que quedan entonces simétricos. Las ligaduras Si-C son de 2.15 Å. Es más favorable energéticamente tener dos uniones C-Si que una sola C-C. La energía de adsorción es de 7.53 eV por átomo de C. En la configuración (b) los C son intersticiales, entre la segunda y la tercera capa de Si. Tampoco se forman dímeros de C, las uniones C-Si son de 2.2 y 2.4 Å. La reconstrucción de la superficie no se altera en este caso y la energía de adsorción es 1.60 eV menor que la del caso (a). Estos resultados son semejantes a los obtenidos por cálculos de primeros principios [25, 26], por ejemplo, dan la misma posición para dos C adsorbidos en la superficie reconstruída de Si(001).

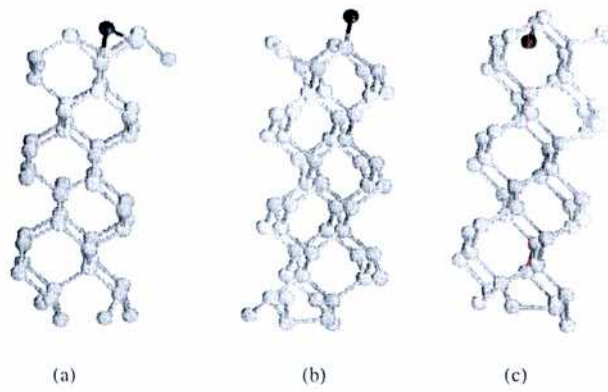


Figura 2.2: Celda unidad utilizada para calcular la adsorción de un átomo de C sobre Si(001). Los círculos oscuros representan átomos de C y los claros los de Si. (a), (b), y (c) son las tres configuraciones de más baja energía.

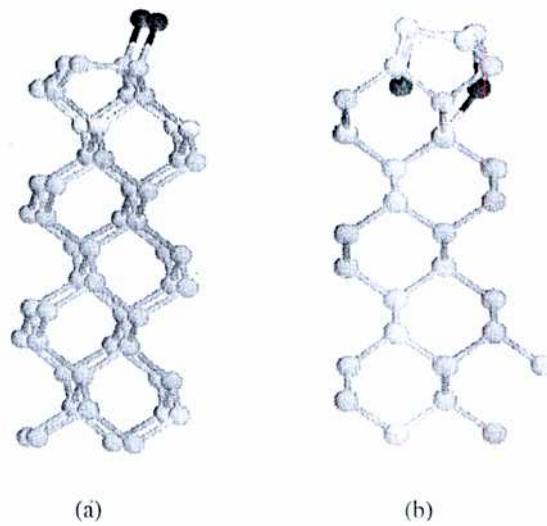


Figura 2.3: Idem Fig. 2.2, con dos C en lugar de uno.

2.3 Dinámica molecular

2.3.1 Introducción

La dinámica molecular es una técnica de simulación por computadora que permite seguir la trayectoria de un conjunto de átomos en el espacio en tiempo real, resolviendo numéricamente las ecuaciones de movimiento para un potencial de interacción dado. Permite calcular magnitudes termodinámicas como la energía, la presión y la temperatura, que se pueden comparar con datos experimentales. En la dinámica molecular tight binding el potencial de interacción resulta de sumar una parte atractiva, representada por un hamiltoniano tight binding, y una parte repulsiva clásica. En la Fig. 2.4 se muestra un diagrama de flujo del cálculo de dinámica molecular tight binding. En esta sección describiremos algunos detalles del cálculo no relacionados con el potencial, que fué tratado en la sección anterior.

El algoritmo que usa la dinámica molecular es la integración de las ecuaciones de movimiento por diferencias finitas. Una manera de hacerlo es el algoritmo de Verlet [27]. Se elige un intervalo de tiempo dt y conociendo las coordenadas de todos los átomos en el instante t y en $t - dt$ y las aceleraciones correspondientes en t se pueden obtener las coordenadas y las velocidades de los átomos en el tiempo $t + dt$

$$\mathbf{r}(t + dt) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - dt) + dt^2 \mathbf{a}(t) \quad (2.17)$$

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + dt) + \mathbf{r}(t - dt)}{2dt} \quad (2.18)$$

Es importante notar que mientras la expresión para el cálculo de las coordenadas tiene un error del orden de dt^4 , la de las velocidades tiene un error del orden de dt^2 , por lo tanto es esencial que el intervalo de tiempo sea lo suficientemente chico para asegurar la conservación de las constantes de movimiento, por ejemplo, la energía total de un sistema aislado. Los valores típicos para dt son del orden de 10^{-15} s (1 fs). La velocidad no interviene

en el cálculo de las trayectorias de los átomos, pero se usa para calcular la energía cinética de las partículas y por lo tanto la temperatura del sistema.

Algunas veces se requiere que las nuevas coordenadas, calculadas según el algoritmo de Verlet, deban respetar ciertas condiciones de vínculo. Esta técnica la hemos empleado para encontrar las configuraciones de mínima energía a 0K y para estudiar el movimiento de los átomos manteniendo la temperatura del sistema constante.

2.3.2 Optimización de estructuras

El método que utilizamos para encontrar las configuraciones de mínima energía en esta tesis, llamado quenching, es el siguiente: dadas las coordenadas y velocidades de los átomos en t , se registra el signo del producto de cada componente de la aceleración por la componente correspondiente de la velocidad $a_i(t)v_i(t)$. Si es positivo o cero, el átomo se mueve en la dirección de la fuerza, la correspondiente coordenada nueva es la que da el algoritmo de Verlet. Si es negativo, el átomo se mueve en sentido contrario a la fuerza, se cambia la coordenada nueva por la anterior y se asigna el valor cero a la velocidad. Esta técnica es muy eficiente para llevar el sistema al pozo del potencial más próximo a la configuración inicial, aunque no garantiza que sea el mínimo absoluto.

Para buscar diferentes mínimos locales y el mínimo absoluto, cuando la superficie de potencial es complicada, es útil emplear la técnica de recocido simulado (simulated annealing). Consiste en aplicar varias veces el proceso de quenching, dejando evolucionar el sistema a temperaturas relativamente altas durante algún tiempo, es decir, calentando y enfriando de golpe varias veces. De esta manera el sistema va explorando diferentes mínimos presentes en la superficie del potencial.

Para el estudio de algunos problemas, por ejemplo para calcular la energía de activación del movimiento de balanceo (flipping) de un dímnero superficial de Si(001), es necesario restringir algunos grados de libertad del sistema. Eso se hace mediante la aplicación de condiciones de vínculo, introduciendo multiplicadores de Lagrange [27]. En el ejemplo

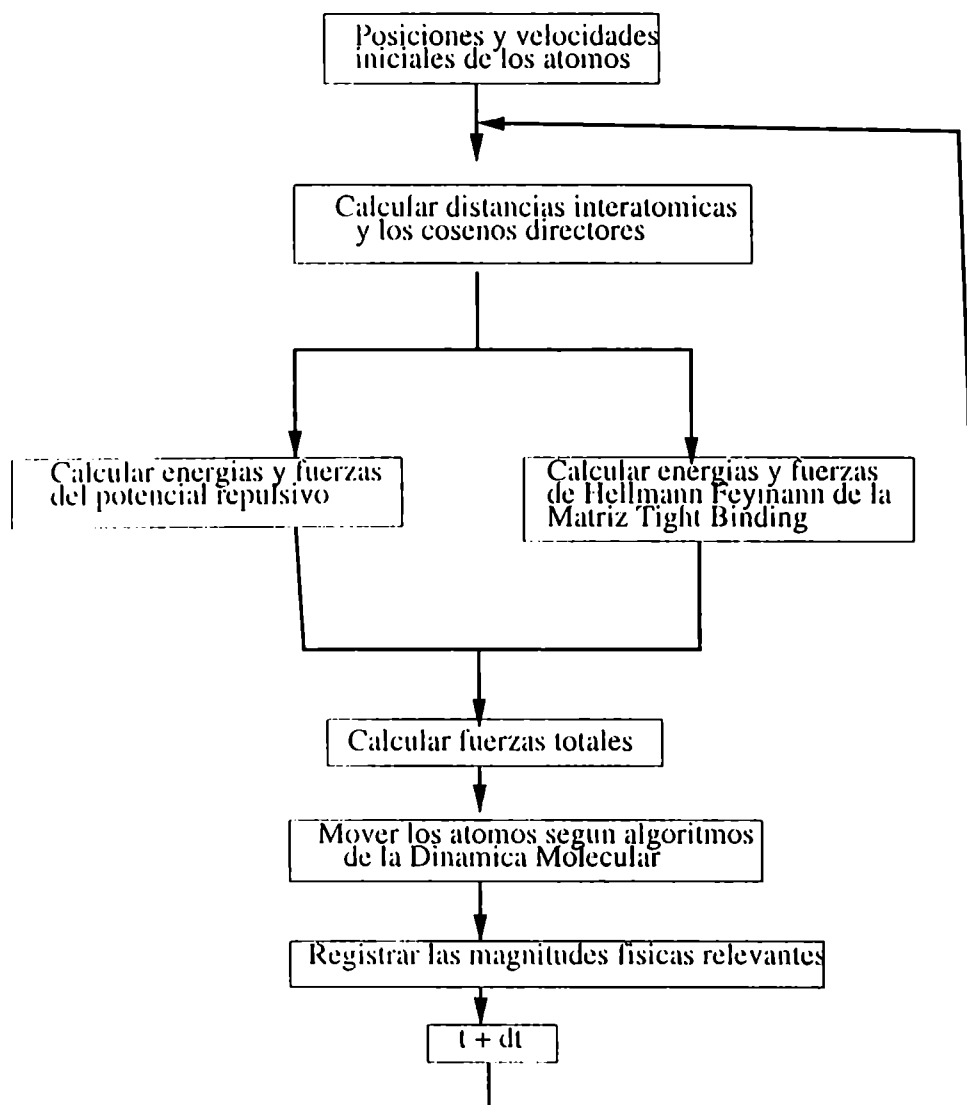


Figura 2.4: Diagrama de flujo de la dinámica molecular tight binding

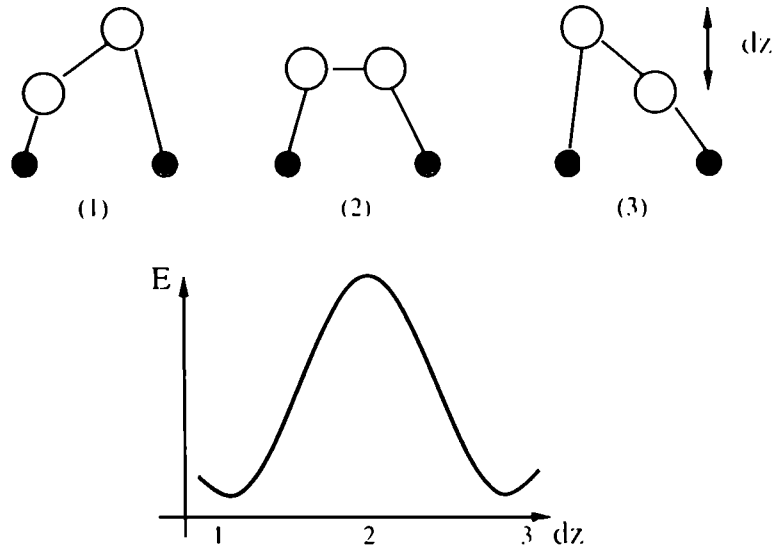


Figura 2.5: Representación esquemática del cálculo de la energía versus dz , un ejemplo de relajación con vínculo. Los círculos blancos son átomos de la superficie, y los negros, los de la segunda capa.

mencionado se quiere conocer la energía potencial del sistema en función de la diferencia de altura sobre la superficie de los dos átomos que componen un dímero superficial (dz). Para eso optimizamos la estructura manteniendo constante esa diferencia y asignando a la componente z de la fuerza para esos dos átomos el mismo valor promedio F_{z0} .

$$F_{z0} = (F_z(1) + F_z(2))/2 \quad (2.19)$$

mientras se deja relajar todos los demás grados de libertad del sistema. De esta manera es posible estimar la barrera de energía que se debe atravesar para ir de un mínimo local al otro (Fig. 2.5).

2.3.3 Dinámica molecular a temperatura constante

La forma más sencilla de realizar una simulación por dinámica molecular es manteniendo la energía total constante, o sea, en el ensemble microcanónico. Sin embargo, la temperatura es obviamente un parámetro más fácil de controlar experimentalmente que la energía total del sistema. Por ese motivo es conveniente que las simulaciones de dinámica molecular sean a temperatura fija, poniendo para eso al sistema a estudiar en contacto con un baño térmico externo. En esta subsección se describe un algoritmo eficiente y de bajo costo computacional para controlar la temperatura del sistema, el termostato de Berendsen [28].

Un sistema en contacto térmico con un baño externo de temperatura T_0 se puede describir por la ecuación de Langevin, que tiene un término de fricción y otro estocástico, que representan respectivamente el acoplamiento con el baño y la fluctuación térmica local.

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - m_i \gamma \mathbf{v}_i + R(t) \quad (2.20)$$

m_i , \mathbf{v}_i , y \mathbf{F}_i son la masa, la velocidad y la fuerza correspondientes al átomo i . Supondremos que el coeficiente de fricción γ es el mismo para todos los átomos y que el término estocástico $R(t)$ es una función gaussiana con valor medio cero. La variación de la temperatura del sistema T como función del tiempo resulta de la derivada de la energía cinética E_c con respecto al tiempo.

$$\frac{dE_c}{dt} = \sum_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{F}_i + 3N\gamma k_B (T_0 - T) \quad (2.21)$$

donde N es el número de átomos del sistema, k_B la constante de Boltzmann y $\tau = (2\gamma)^{-1}$ se define como la constante de acoplamiento del sistema con el baño. La ecuación de movimiento se puede reescribir entonces:

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i + m_i \gamma \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \mathbf{v}_i \quad (2.22)$$

Ahora se requiere que la variación de temperatura en cada intervalo de tiempo dt sea exactamente $(T_0 - T)dt/\tau$, lo que implica un reescalo de velocidades con un factor λ que transforme v_i en λv_i :

$$\lambda = \left(1 + \frac{dt}{\tau} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right)^{1/2} \quad (2.23)$$

En la práctica se trata de reescalar las velocidades de los átomos en cada paso de la simulación, calculando las nuevas coordenadas con la nueva velocidad λv con las fuerzas tal cual resultaron del cálculo. La elección del valor de la constante de acoplamiento τ es muy importante, ya que determina la intensidad del acoplamiento. Si τ es demasiado grande el control de temperatura es poco efectivo, las fluctuaciones térmicas son grandes. Pero si τ es muy chico algunas propiedades dinámicas, como por ejemplo la función de autocorrelación de velocidades o las constantes de difusión, pueden alterarse. Según los autores [28] τ tiene que ser mayor o igual que 100fs para que las propiedades dinámicas calculadas sean confiables. En los cálculos de esta tesis hemos encontrado que τ/dt del orden de 100 es una elección apropiada.

El algoritmo de Berendsen tiene dos ventajas: eligiendo el valor de τ se puede hacer que el acoplamiento con el baño sea tan débil como se quiera, dependiendo del problema a tratar. La simulación microcanónica aparece entonces naturalmente como un caso límite. Por otra parte, el algoritmo es fácil de implementar y numéricamente estable. Una posible desventaja, que no tiene influencia práctica, es que no está bien definido el ensemble en que realizan los promedios, a diferencia del termostato dado por el algoritmo de Nosé [27], que corresponde a una simulación en el ensemble canónico.

Referencias

- [1] F. H. Stillinger y T. A. Weber, Phys. Rev. B **31**, 5262 (1985)
- [2] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **56**, 632 (1986) Phys. Rev. B **37**, 6991 (1988)
- [3] R. Biswas y D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **55**, 2001 (1985)
- [4] B. W. Dodson, Phys. Rev. B **35**, 2795 (1987)
- [5] D. W. Brenner y B. J. Garrison, Phys. Rev. B **34**, 1304 (1986)
- [6] N. W. Ashcroft, y N. D. Mermin. 'Solid State Physics' (1976)
- [7] C. Slater, y G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954)
- [8] I. Kwon, R. Biswas, C.Z. Wang, K.M. Ho y C.M. Sonkoulis, Phys.Rev.B **49**, 7242 (1994)
- [9] C.Z. Wang, C.T. Chan y K.M. Ho, Phys.Rev.B **39** 8586 (1989)
- [10] C. Z. Wang, B. C. Pan y K. M. Ho, J. Phys. Condens. Matter **11**, 2043 (1999).
- [11] M. Kohyama, S. Kose, M. Kinoshita y R. Yamamoto, J.Phys.:Condensed Matter **2**, 7791 (1990)
- [12] R. Gutierrez, T. Frauenheimer, T. Kohler y G. Seifert, J.Mater.Chem. **6**, 1657 (1996)
- [13] C.H. Xu, C.Z. Wang, C.T. Chan y K.M. Ho, J.Phys.:Condensed Matter **4**, 6047 (1992)
- [14] M. Larsson, J.Phys.B:At Mol.Phys **19**, L261 (1986)
- [15] Dario Estrin, comunicaciones privadas.
- [16] D.H. Yean y J.R. Riter, J.Phys.Chem.Solids **32**, 653 (1971)

- [17] K.J. Chang y M.L. Cohen, Phys.Rev.B **35**, 8196 (1987)
- [18] J. Tersoff, Phys.Rev.B **39**, 5566 (1989)
- [19] S. Hunsicker y R.O. Jones, J.Chem.Phys. **105** 5048 (1996)
- [20] G. Froudakis, A. Zdetsis, M. Muhlhauser, B. Engels y S.D. Peyerimhoff, J.Chem.Phys. **101** 6790 (1994)
- [21] R. Kaplan, Surface Science **215**, 111 (1989)
- [22] V.Yu Aristov, L. Douillard, O. Fauchoux y P. Soukiassian, Phys.Rev.Lett **79**, 3700 (1997)
- [23] A. Catellani, G. Galli, F. Gygi y F. Pellacini, Phys.Rev.B **57** 12255 (1998)
- [24] Xuan Luo, G. Qian, W. Fei, E.G. Wang y C. Chen, Phys.Rev.B **57** 9234 (1998)
- [25] M. Ramamoorthy, E.L. Briggs y J. Bernholc, Phys.Rev.Lett **81** 1612 (1998)
- [26] P. Kelires y E. Kaxiras, Phys.Rev.Lett. **78** 3479 (1997)
- [27] M. P. Allen, D. J. Tildesley, 'Computer Simulation of Liquids' Clarendon Press Oxford (1987)
- [28] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, y J. R. Haak. J. Chem. Phys. **81**, 3684 (1984).

Capítulo 3

Propiedades estructurales y electrónicas de la superficie (001) de Silicio

3.1 Introducción

Los átomos de la superficie (001) de silicio forman cadenas de dímeros asimétricos, porque de esta manera se reduce la energía de superficie [1], como también la tensión superficial. A diferencia de los dímeros simétricos, los asimétricos son los que tienen sus ligaduras formando un ángulo α distinto de cero con el plano de la superficie. Estas cadenas de dímeros se mantienen hasta 1463 K según datos experimentales [2].

El movimiento principal de los dímeros superficiales consiste en el balanceo o 'flipping', en el cual los dímeros oscilan entre las dos posiciones estables con ángulos de asimetría α y $-\alpha$. Debido a la importancia tecnológica de esta superficie, muchos esfuerzos tanto teóricos como experimentales se han dedicado al entendimiento de sus propiedades energéticas, dinámicas y electrónicas [3, 4, 5, 6]. A pesar de los muchos estudios previos, algunos aspectos dinámicos del balanceo o flipping de dímeros superficiales todavía no están claros,

como por ejemplo la correlación entre flippings de dímeros vecinos o el movimiento de dímeros cercanos a una vacancia de dímero.

En un trabajo reciente Hwang[7] sugiere una nueva forma de flipping en la cual dos dímeros vecinos a lo largo de una cadena intercambian sus direcciones de asimetría. Calcula la energía de activación para este proceso y le resulta similar a la del flipping de dímeros individuales. Este resultado es consistente con datos experimentales de fotoemisión, que muestran que la anticorrelación $2\times$ (grupos de dos dímeros primeros vecinos con direcciones de asimetría contrarias) persiste hasta por lo menos 300K. Es interesante estudiar la importancia de este mecanismo a temperaturas más altas, cuando la entropía del sistema aumenta y la correlación espacial disminuye.

Vacancias de dímeros han sido observadas con frecuencia en la superficie Si(001) por microscopía de efecto túnel (STM) [8, 9]. La vacancia de un dímero (Single Dimer Vacancy, SDV), un sólo dímero faltante en un área dada, es la más estable en estas superficie, debido a su baja energía de formación. Yokoyama et al.[10] han observado por STM a temperaturas bajas que para $T \gg T_c$ (la temperatura de transición orden-desorden) la superficie presenta una reconstrucción de 2×1 simétrica. A $T \sim T_c$ los dímeros de la cadena que contiene la vacancia siguen simétricos, mientras los de las cadenas vecinas aparecen como asimétricos, y a $T \ll T_c$ toda la superficie presenta reconstrucción $c(1\times 2)$ con dímeros asimétricos. Este hecho sugiere que el movimiento de flipping está fuertemente perturbado cerca de una vacancia de dímeros.

Motivados por las observaciones previamente descritas, por recientes resultados experimentales que cuestionan la estructura generalmente aceptada del estado fundamental $c(1\times 2)$ [11, 12], y también por la posibilidad experimental de estudiar procesos dinámicos en escalas de tiempo de femto-segundos (10^{-15} s), usando X-ray free electron laser (X-FEL). [13, 14], hemos encarado un nuevo estudio dinámico de esta superficie por el método de dinámica molecular.

Este capítulo está organizado de la siguiente manera: en la sección 3.2 se describe brevemente el método de cálculo con las aproximaciones usadas para estudiar este problema particular. La sección 3.3, que presenta los resultados, se divide en tres subsecciones: en

3.3.1 se muestran los resultados de la simulación por dinámica molecular de la superficie perfecta; en 3.3.2 se comparan los resultados de la simulación con los calculados según un modelo de Ising bidimensional de la superficie; en 3.3.3 se presentan las propiedades estáticas y dinámicas de la superficie Si(001) en presencia de una vacancia. Finalmente en la sección 3.4 están las conclusiones de este capítulo.

3.2 Método de cálculo

Se realizaron varias simulaciones por dinámica molecular (MD) a temperatura constante de aproximadamente 160 pico-segundos (ps) cada una, para temperaturas entre 800 y 1300K. Se usó para estas simulaciones un hamiltoniano de tipo tight binding transferible [15], descrito en el capítulo 2, que sólo se diagonalizó en el punto $\Gamma(\mathbf{K} = \mathbf{0})$. Las fuerzas de Hellmann-Feynman se utilizaron para mover los átomos, y las ecuaciones de Newton se integraron con un paso de 2 femto-segundos (fs).

Las diferentes simulaciones se inician todas con la misma celda de 12 capas de Si, con 16 átomos por capa y condiciones periódicas de contorno en direcciones x e y. Las superficies perpendiculares a la dirección z se dejan libres y son las que pretenden representar el sistema experimental que queremos estudiar. Este sistema fué previamente relajado a una reconstrucción $p(2 \times 1)$. Al comienzo de cada simulación se adjudica a cada átomo un vector velocidad, con dirección y módulo arbitrarios pero tal que su distribución sea maxwelliana y correspondiente a la temperatura deseada. El sistema se acopla después con un termostato de tipo Berendsen [13] para mantener su temperatura constante.

Previamente es necesario conocer la estructura y la energética de los mínimos locales a 0K para esa superficie. Eso se hizo usando la técnica de quenching, mencionada en el capítulo 2, optimizando las estructuras hasta que la fuerza residual en cada átomo fuera menor que 0.009 eV/Å. En algunos casos, para lograr una mejor comparación entre resultados de simulación y experimentales de STM, hemos usado también el método denominado recocido simulado (simulated annealing) explicado en el capítulo 2.

3.3 Resultados

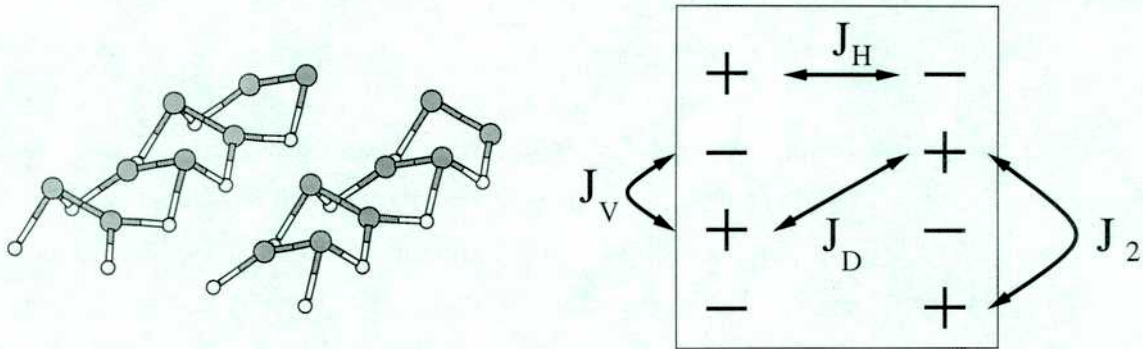
3.3.1 Superficie Si(001) sin defectos

La Fig. 3.1 muestra una representación esquemática de la superficie con sus posibles reconstrucciones. Usando el método de optimización de energías a 0K encontramos que reconstrucción $c(4\times 2)$ es el estado fundamental. En este estado la superficie es semiconductor, presenta un gap de 0.82 eV. Los dímeros de la superficie tienen una ligadura de 2.45\AA , con una asimetría de 0.6\AA (diferencia entre las coordenadas perpendiculares a la superficie de los átomos), que equivale a un ángulo α de 14° . La configuración $p(2\times 2)$ es energéticamente casi degenerada con la anterior y sus propiedades estructurales son también semejantes. La diferencia es que los dímeros de cadenas vecinas tienen direcciones de asimetría iguales. Esta configuración tiene un gap de 0.59 eV. La configuración $p(2\times 1)$, con dímeros asimétricos, tiene una energía más alta (ver Tabla 3.1). La concordancia en el ordenamiento de las energías relativas con los resultados de cálculos de primeros principios [17] hace confiable la descripción de la superficie (001) de silicio usando el presente modelo.

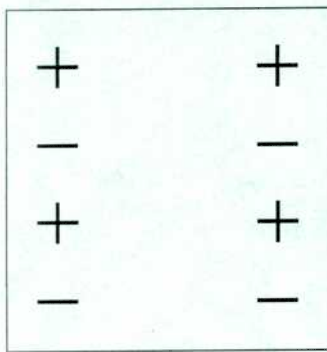
		$E/\text{dímero}(\text{eV})$	$\Delta E/\text{dímero}(\text{eV})$
a	$c(4\times 2)$	-52.9872	0
b	$p(2\times 2)$	-52.9860	0.0012
c	$p(2\times 4)$	-52.9656	0.0216
d	$p(2\times 1)$	-52.9236	0.0636
e	$p(1\times 1)$	-52.9200	0.0672

Tabla 3.1: Energías absolutas y relativas por dímero de superficie para las diferentes reconstrucciones a 0K

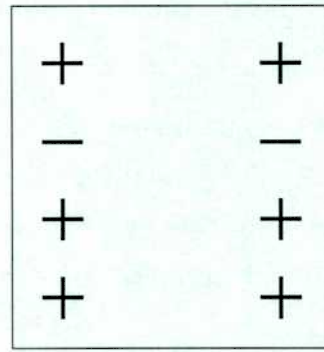
Las energías de activación para el movimiento de flipping de un sólo dímero se calcularon usando el procedimiento de optimización con vínculo (ver capítulo 2) a 0K, y después se verificaron por dinámica molecular. Este movimiento vincula dos configuraciones que son mínimos locales de diferente energía, ya sea partiendo de la $p(2\times 1)$ o la $c(4\times 2)$. Las barreras de energía se obtuvieron como la diferencia de energía entre un mínimo local donde todos los dímeros son asimétricos y la configuración de máxima energía donde el dímero considerado está en la posición simétrica y los demás siguen siendo asimétricos. Los valores



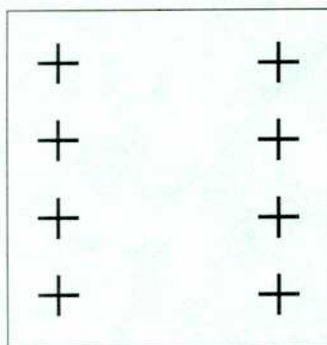
(a) $c(4 \times 2)$



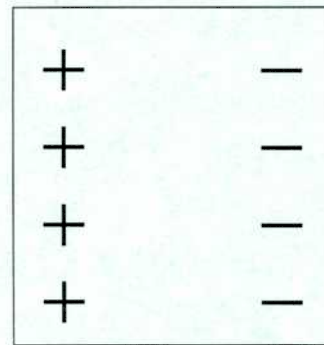
(b) $p(2 \times 2)$



(c) $p(2 \times 4)$



(d) $p(2 \times 1)$



(e) $p(4 \times 1)$

Figura 3.1: (a) $c(4 \times 2)$: vista de átomos y ligaduras (izquierda), círculos negros y blancos son los átomos superficiales y de la segunda capa respectivamente. Representación esquemática de la estructura superficial (derecha), '+' representa un dímero asimétrico con un ángulo α y '-' un dímero con $-\alpha$ (b) $p(2 \times 2)$, (c) $p(2 \times 4)$, (d) $p(2 \times 1)$, y (e) $p(4 \times 1)$

obtenidos de esta forma son: $0.21(0.38)\text{eV}$ partiendo de la estructura $p(2\times 1)$ y $0.42(0.34)\text{eV}$ partiendo de la $c(4\times 2)$. Estos valores son mayores que los obtenidos por primeros principios con pseudopotenciales usando el código SIESTA [18], que son $0.1(0.2)\text{eV}$ partiendo de la estructura $p(2\times 1)$. Una posible explicación de esta diferencia es que los cálculos tight binding no autoconsistentes sobreestiman las transferencias de cargas, que en este caso se producen entre los dos átomos de un dímero superficial, del átomo más cercano a la superficie al que está más alejado de ella. Este efecto debiera introducir un error sistemático en los valores de las barreras pero no alterar la descripción cualitativa y las tendencias generales obtenidas en el estudio de la superficie (001) de Si. Para el caso de flipping correlacionado, cuando dos dímeros vecinos de la misma cadena en la configuración $c(4\times 2)$ intercambian sus direcciones de asimetría en forma simultánea [7], se obtuvo como energía de activación $0.40(0.36)\text{eV}$ por dímero. Al ser valores similares a los del flipping individual, esto sugiere que ambos mecanismos son competitivos al menos a temperaturas bajas.

Las simulaciones por dinámica molecular a temperatura constante se hicieron para temperaturas entre 800K y 1300K. Para cada una de ellas se midieron los tiempos promedio de residencia t_f de un dímero entre dos estados asimétricos, y suponiendo una dependencia con la temperatura del tipo Arrhenius

$$\nu = \frac{1}{t_f} = \nu_0 \exp(-\Delta E/k_b T) \quad (3.1)$$

se obtuvo una barrera de energía dinámica de $\Delta E = 0.38 \pm 0.03 \text{ eV}$ y un factor preexponencial $\nu_0 = (6.8 \pm 1.0) 10^{12} \text{ Hz}$ (ver Fig. 3.2). Para obtener estos valores no se tuvo en cuenta el resultado de la simulación a 1300K, porque éste se desviaba del comportamiento exponencial, debido posiblemente al mayor efecto anarmónico de la red cristalina a esta temperatura.

Durante la simulación el sistema permanece distintos intervalos de tiempo en los diferentes mínimos locales, según sus respectivas energías libres, de modo que la barrera de energía calculada representa un promedio pesado de las barreras calculadas a 0K. Seguramente da una idea más realista de lo que sucede a temperaturas finitas. Extrapolando a 300K se obtiene una frecuencia de flipping ν de $2.9 10^6 \text{ Hz}$ y si uno considera que la res-

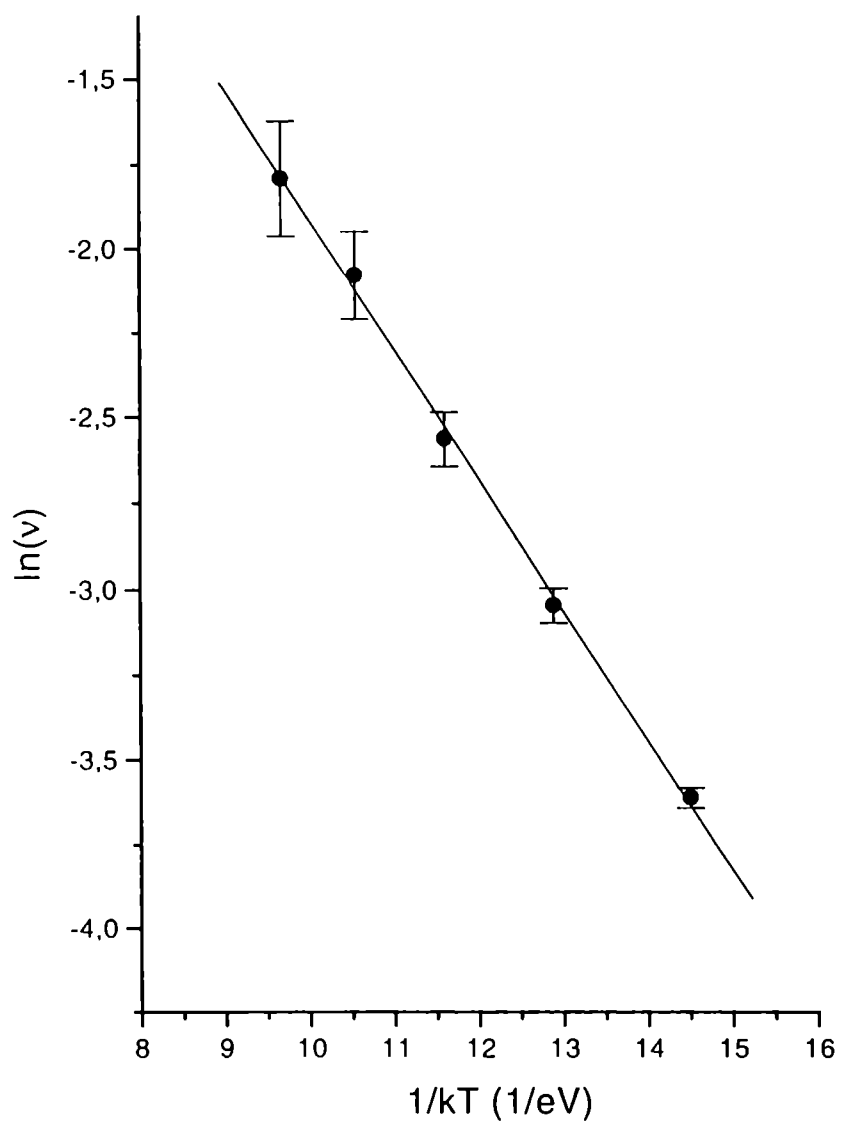


Figura 3.2: Logaritmo de la frecuencia de flipping ($\ln(\nu)$) vs la inversa de la temperatura ($1/kT$) para temperaturas entre 800 y 1200K,

olución en tiempo de experimentos STM es del orden de milisegundos, se puede comprender que los dímeros se vean simétricos a esa temperatura [19].

En cuanto al flipping correlacionado de dos dímeros primeros vecinos se espera que sea tan importante como el de dímeros individuales a temperaturas bajas, por tener energías de activación similares, como habíamos mencionado anteriormente. A partir de nuestros resultados de simulación encontramos que el flipping correlacionado sigue siendo no despreciable a 800K. La fracción de eventos de flipping correlacionados con respecto al número total de eventos a 800, 900, 1000, 1100, y 1200K es 0.31, 0.37, 0.33, 0.25, y 0.21 respectivamente, cuando consideramos simultáneos dos eventos que ocurren dentro de un intervalo de 1 ps.

Se estudió también la autocorrelación y la correlación dinámica entre dímeros primeros vecinos mediante la función de correlación de a pares dependiente del tiempo. Esta se define como:

$$F(t, r) = \frac{1}{N} \frac{1}{t_s} \sum_{i=1}^N \int_0^{t_s} S_i(t') S_{i+r}(t+t') dt', \quad (3.2)$$

donde $S_i = +1(-1)$, cuando el dímero tiene su ángulo de asimetría $\alpha (-\alpha)$ ($\alpha \approx 11^\circ$), por analogía con el modelo de Ising que presentaremos más adelante. En esta ecuación la suma es sobre todos los dímeros de la superficie y la integración es sobre el tiempo total de la simulación t_s .

Para evaluar la función de autocorrelación $F(t, 0)$, se divide t en M intervalos de tiempos chicos dt , en los cuales la probabilidad que un dímero haga más de un movimiento de flipping sea despreciable. En cada dt la probabilidad que un dímero haga un flip es dt/t_f . Para cada dímero la probabilidad de hacer m flips en M intervalos dt obedece la distribución binomial y en el límite de $M \rightarrow \infty$ y $dt \rightarrow 0$, esta es la distribución de Poisson. La función de autocorrelación en este límite resulta ser:

$$F(t, 0) = \exp(-2t/t_f). \quad (3.3)$$

En consecuencia, la función de autocorrelación $F(t, 0)$ para cada temperatura debiera mostrar una dependencia exponencial con el tiempo y efectivamente se ve así en la Fig. 3.3(a)).

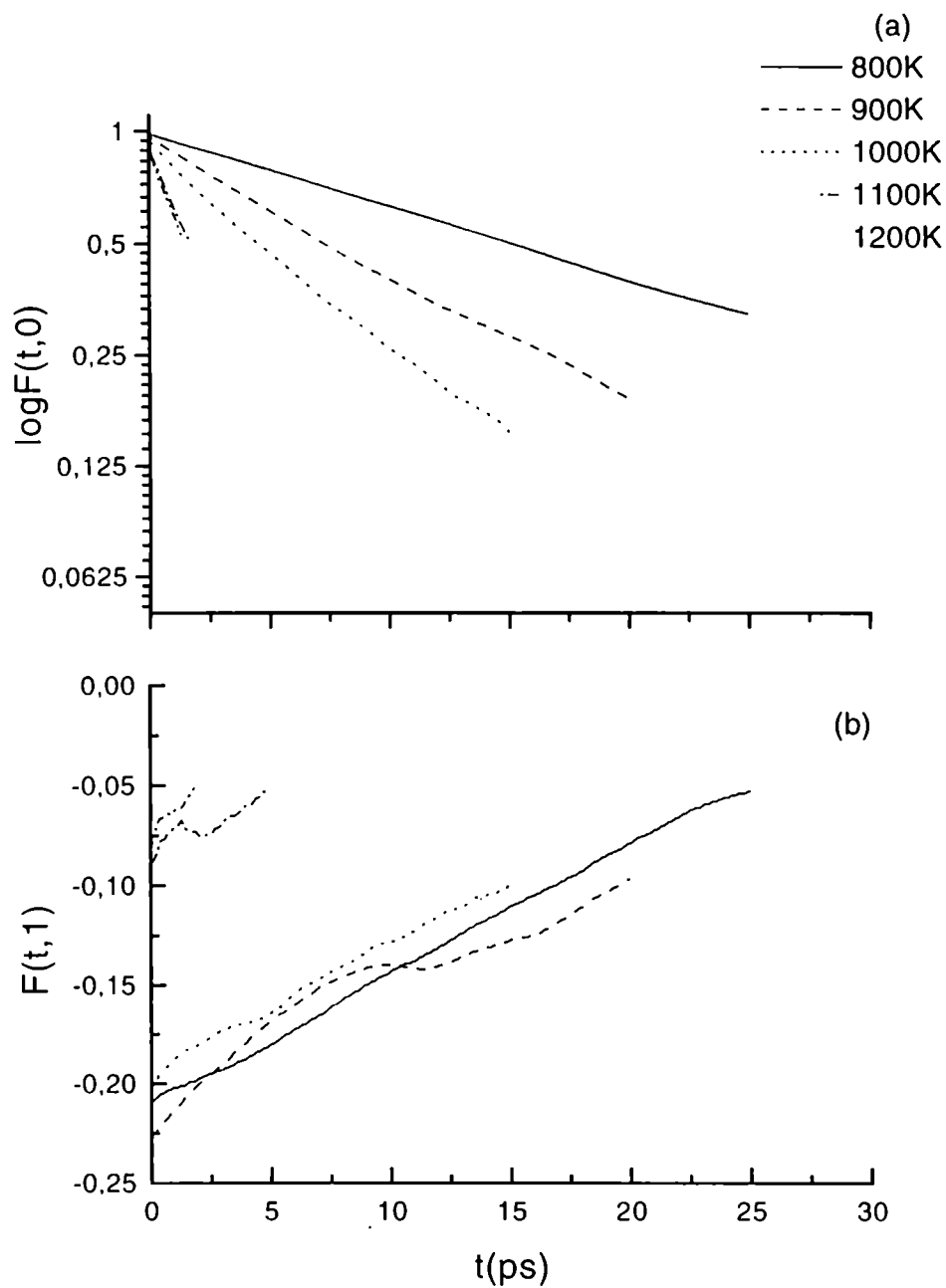


Figura 3.3: (a) Función de autocorrelación , (b) Función de correlación entre primeros vecinos a lo largo de la cadena. La escala vertical en (a) es logarítmica , y en (b) es lineal.

Su tiempo característico de decaimiento t_d es la mitad del tiempo promedio entre dos eventos de flipping t_f (ver Tabla 3.2). Ajustando estos tiempos característicos según la relación de Arrhenius se obtiene una energía de activación de 0.49 ± 0.04 eV y un prefactor de $(2.7 \pm 1.0) 10^{13}$ Hz, valores que son similares con los presentados anteriormente dentro de la precisión de estos cálculos. Por lo tanto este análisis a partir de funciones de autocorrelación es un método alternativo para obtener dichos valores.

T (K)	t_d (ps)	t_f (ps)
800	22	37
900	11	21
1000	7.0	13
1100	3.0	8
1200	2.1	6

Tabla 3.2: Tiempo característico de decaimiento en las funciones de autocorrelación, t_d , y tiempo promedio entre flippings, t_f , en función de la temperature.

T(K)	MD $F(0, l_{\parallel})$	MD $F(0, l_{\perp})$	Ising (4 por 2) $F(0, l_{\parallel})$	Ising (500 por 20) $F(0, l_{\perp})$
800	-0.21	-0.03	-0.30	-0.31
900	-0.23	-0.02	-0.28	-0.31
1000	-0.20	-0.05	-0.25	-0.29
1100	-0.09	0.01	-0.21	-0.27
1200	-0.08	-0.09	-0.22	-0.25

Tabla 3.3: Comparación de las correlaciones independientes del tiempo $F(0, r)$ calculadas por simulaciones MD y por el modelo de Ising, en función de la temperatura. Ising (4 por 2) indica una celda unidad de 2 cadenas con 4 dímeros, como en los cálculos MD, mientras Ising (500 por 20) indica 20 cadenas con 500 dímeros en cada cadena. l_{\parallel} es la mínima separación entre dímeros de la misma cadena, y l_{\perp} es la mínima separación entre dímeros de distintas cadenas. Según el modelo de Ising $F(0, l_{\perp})$ tiene valores menores que 0.005 para estas temperaturas.

Debido al tamaño limitado de la celda unidad superficial considerada, sólo podemos dar valores estimativos de la función de correlación entre dímeros primeros vecinos a lo largo de una cadena $F(t, l_{\parallel})$. En la Fig. 3.3 se ve que su dependencia con el tiempo es mucho menor que la de la autocorrelación. Los valores de la correlación entre primeros vecinos a lo largo de la cadena y perpendiculares a la misma para $t = 0$, $F(0, l_{\parallel})$ y $F(0, l_{\perp})$, se

muestran en la Tabla 3.3. Esta Tabla muestra que la correlación entre dímeros a lo largo de la cadena es más importante que la perpendicular, reflejando el carácter anisotrópico de la superficie Si(001). Por otra parte, experimentos de difracción de electrones de baja energía (LEED) [20] muestran que todavía hay orden de corto alcance (SRO) a lo largo de la cadena a temperaturas del orden del doble de la temperatura experimental de transición orden-desorden (200K).

3.3.2 Modelo de Ising para la superficie

Esta sección se propone describir el movimiento de flipping de los dímeros de la superficie con un modelo de Ising bidimensional [21].

$$E_{Ising} = \sum_{i < j} J_{ij} S_i S_j + E_0 \quad (3.4)$$

donde E_0 es una constante aditiva que considera todos los términos independientes de las interacciones entre spines.

Como los dímeros de la superficie perfecta tienen dos posiciones estables, es posible establecer una analogía con los spines magnéticos. Se define $S_i = +1(-1)$ cuando el dímero tiene ángulo de asimetría $\alpha(-\alpha)$. La interacción de un par de dímeros vecinos produce una ganancia de energía de $-J$ cuando ellos tienen el mismo ángulo de asimetría, y de $+J$ cuando los ángulos son distintos. Los cuatro parámetros considerados (figura 3.1) corresponden a las siguientes interacciones: J_V es entre primeros vecinos a lo largo de una cadena de dímeros, J_H es entre primeros vecinos perpendiculares a las cadenas, J_D es la interacción diagonal entre terceros vecinos, definida en la Fig. 3.1. Estos parámetros son los mismos que se usaron en trabajos anteriores [17], pero además de ellos creemos importante incluir J_2 entre segundos vecinos a lo largo de la cadena, ya que la interacción entre dímeros de la misma cadena es la más fuerte.

Los valores de estos cuatro parámetros fueron estimados calculando la energía de difer-

entes reconstrucciones de la superficie (001) de Si (fig.3.1). En particular, para obtener J_2 se incluyó la estructura p(2x4), en la cual todas las cadenas tienen uno de los cuatro dímeros con ángulo de asimetría distinto a los otros tres. De acuerdo al hamiltoniano de Ising bidimensional, la energía por dímerno de superficie para cada una de las cinco estructuras es:

$$E_{1x2} = J_V - J_2 + J_H - 2J_D + E_0, \quad (3.5)$$

$$E_{2x2} = J_V - J_2 - J_H + 2J_D + E_0, \quad (3.6)$$

$$E_{2x1} = -J_H + E_0, \quad (3.7)$$

$$E_{2x1} = -J_V - J_2 - J_H - 2J_D + E_0, \quad (3.8)$$

$$E_{1x1} = -J_V - J_2 + J_H + 2J_D + E_0. \quad (3.9)$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones con los valores de la Tabla 3.1 se obtuvieron los siguientes parámetros: $J_V = -0.0324$ eV, $J_H = 0.0006$ eV, $J_D = 0.0006$ eV y $J_2 = -0.0108$ eV. La relación $J_H - 2J_D < 0$ indica que el ordenamiento 'anti-ferromagnético' es favorecido entre cadenas de dímeros [22]. La relación $J_V/2 < J_2 < 0$ implica una competencia entre interacciones de primeros y segundos vecinos a lo largo de la cadena y produce el ordenamiento anti-ferromagnético. Selke [21] estudió esta situación, dentro del modelo ANNNI (Anisotropic Next Nearest Neighbors Ising Model), y demostró que presenta una temperatura crítica por encima de la cual aparecen modulaciones espaciales en el ordenamiento de spin a lo largo de las cadenas. A distancias menores que la longitud de correlación el decaimiento espacial de la correlación resulta exponencial pero con modulaciones. Sería muy interesante buscar estas oscilaciones experimentalmente en la Si(001).

Los valores de las correlaciones entre primeros vecinos a lo largo y perpendicular a las cadenas se calcularon por lo tanto de dos maneras diferentes: por dinámica molecular, usando el hamiltoniano tight binding tri-dimensional, y por Monte Carlo usando el modelo de Ising bidimensional. Para esta última se usó primero la misma celda de las simulaciones MD, que tiene 2 cadenas de 4 dímeros cada una, pero también se usó una celda mucho más grande, de 20 cadenas con 500 dímeros cada una, para evaluar el efecto del tamaño. En ambas celdas se impusieron condiciones periódicas de contorno en las direcciones x e

A cada temperatura se hicieron 10^6 pasos de Monte Carlo para la termalización del sistema, y luego se usaron $2 \cdot 10^6$ pasos para evaluar las magnitudes termodinámicas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.3. Las correlaciones entre primeros vecinos a lo largo de la cadena calculadas por los dos métodos concuerdan razonablemente de 800 a 1000K, pero son muy diferentes a temperaturas más altas. Era de esperar que el modelo de Ising con parámetros calculados a 0K no diera resultados muy confiables a temperaturas altas, ya que la interacción superficie-sustrato es importante en esos casos. Ambos métodos predicen que los dímeros de cadenas adyacentes prácticamente no están correlacionados en este rango de temperaturas.

3.3.3 Si(001) con una vacancia de dímero (SDV)

La superficie Si(001) con vacancias de dímeros aisladas se pudo estudiar sólo en el límite de altas concentraciones (12.5%), una vacancia en la superficie de la celda unidad utilizada, que contiene 8 dímeros. Primero se investigaron las propiedades estructurales y electrónicas de los diferentes mínimos locales a 0K, y luego las propiedades dinámicas a temperaturas finitas. Una representación esquemática de la celda unidad se muestra en la Fig. 3.4, donde SDV indica la ubicación de la vacancia, y n_i es el i -ésimo vecino del dímero faltante.

El modelo tight binding da como mínimos locales a 0K algunas estructuras que presentan nuevas ligaduras, llamadas 'rebonding', y otras que no las presentan y que se denominan 'nonbonding', como se ve en la Fig. 3.5.

En las configuraciones rebonding los átomos debajo de la superficie, cercanos a la vacancia, se acercan para formar nuevas uniones perpendiculares a las ligaduras de los dímeros superficiales. De esa manera el número de ligaduras no saturadas (dangling bonds) se reduce y baja la energía del sistema, a cambio de crear un área local con más tensión superficial. En las configuraciones nonbonding los átomos debajo de la superficie quedan aproximadamente en sus posiciones originales. En la configuración de mínima energía (Fig. 3.5 d)) los dímeros primeros vecinos de la vacancia son simétricos y los demás asimétricos [22]. Otra estructura casi degenerada en energía tiene uno de los primeros vecinos y su vecino de la otra cadena simétricos y los demás asimétricos (Fig. 3.5 c)). También

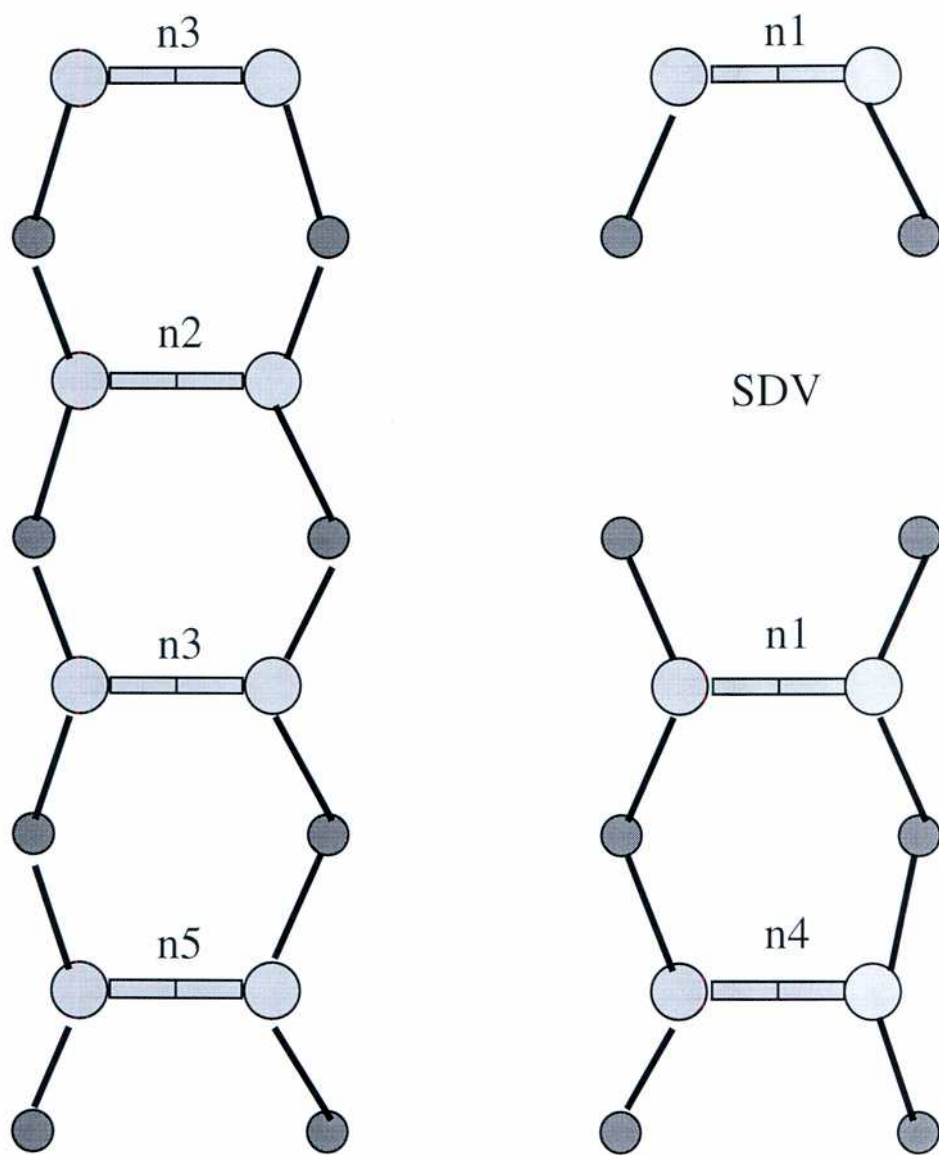


Figura 3.4: Representación esquemática de la superficie reconstruida con una vacancia aislada. Los círculos claros representan átomos superficiales y los oscuros los de la segunda capa

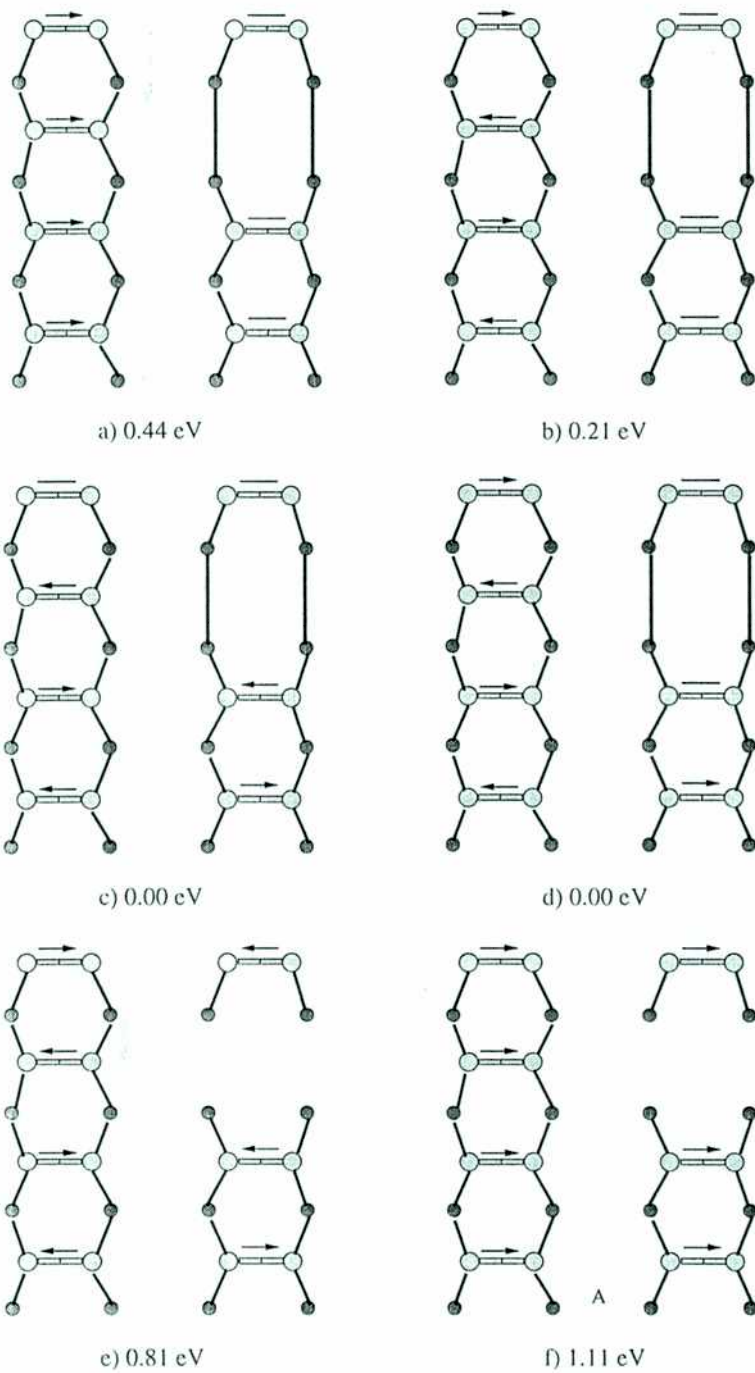


Figura 3.5: Representación esquemática de la superficie reconstruida con una vacancia aislada, indicando las nuevas uniones en las estructuras a), b), c), y d). Las flechas indican las direcciones de asimetría, y los segmentos horizontales, los dímeros simétricos

existen otros mínimos rebounding con todos los dímeros de la misma cadena de la vacancia simétricos (Fig. 3.5 a) y b)). Las configuraciones nonbonding, con todos los dímeros de igual asimetría, o alternando ambas direcciones tienen energías mayores debido a la mayor cantidad de ligaduras no saturadas (Fig. 3.5 e) y f)).

De los experimentos con STM se deduce que las vacancias aisladas (SDV) causan una reducción del gap electrónico (rango de niveles de energía prohibidas), pero no introducen estados en el medio del gap (deep gap states) como hacen otros defectos superficiales [23, 24]. De nuestros cálculos registamos los estados electrónicos cerca del HOMO (máximo nivel ocupado) y del LUMO (mínimo nivel desocupado) para la superficie con vacancia y para la superficie perfecta (Fig. 3.6). Encontramos que aparecen algunos estados dentro del gap de la superficie perfecta al eliminar uno de los dímeros, en particular en las configuraciones rebounding, pero no se observaron estados en el medio del gap (deep gap states). La reducción del gap en los casos con vacancias es del mismo orden que las diferencias entre diferentes reconstrucciones de la superficie perfecta.

Para estudiar el efecto de la temperatura en el gap electrónico, y mejorar la comparación con los datos experimentales disponibles, usamos un procedimiento numérico llamado recocido (simulated annealing). Se inicia calentando el sistema a 800K, y dejándolo a esa temperatura durante 5ps para lograr un mejor muestreo del espacio de configuraciones. Luego siguen 10 ps de dinámica molecular a 300K, durante los cuales se guardan los valores del gap paso a paso. Estos valores fluctúan alrededor de 0.55 eV para la superficie perfecta $c(4 \times 2)$, y 0.38 eV para la superficie con vacancia y no se observó ningún estado en el medio del gap.

Las simulaciones MD de la superficie con vacancia se hicieron a temperatura constante (600 y 800K) por 160 ps y se encontró que los dímeros tienen 3 posiciones estables, con ángulos de asimetría $-\alpha$, 0, y α ($\alpha = 14^\circ$), en lugar de dos como tenía la superficie perfecta. Los dímeros primeros vecinos de la vacancia n_1 permanecen una gran fracción de tiempo como dímeros simétricos (47%), mientras n_2 , n_3 , n_4 , y n_5 son simétricos sólo el 17% del tiempo total de simulación. Los dímeros oscilan entre los estados con ángulos α , 0, y $-\alpha$, mientras el sistema alterna entre diferentes configuraciones (rebounding) con nuevas ligaduras químicas, que no aparecen en la superficie perfecta.

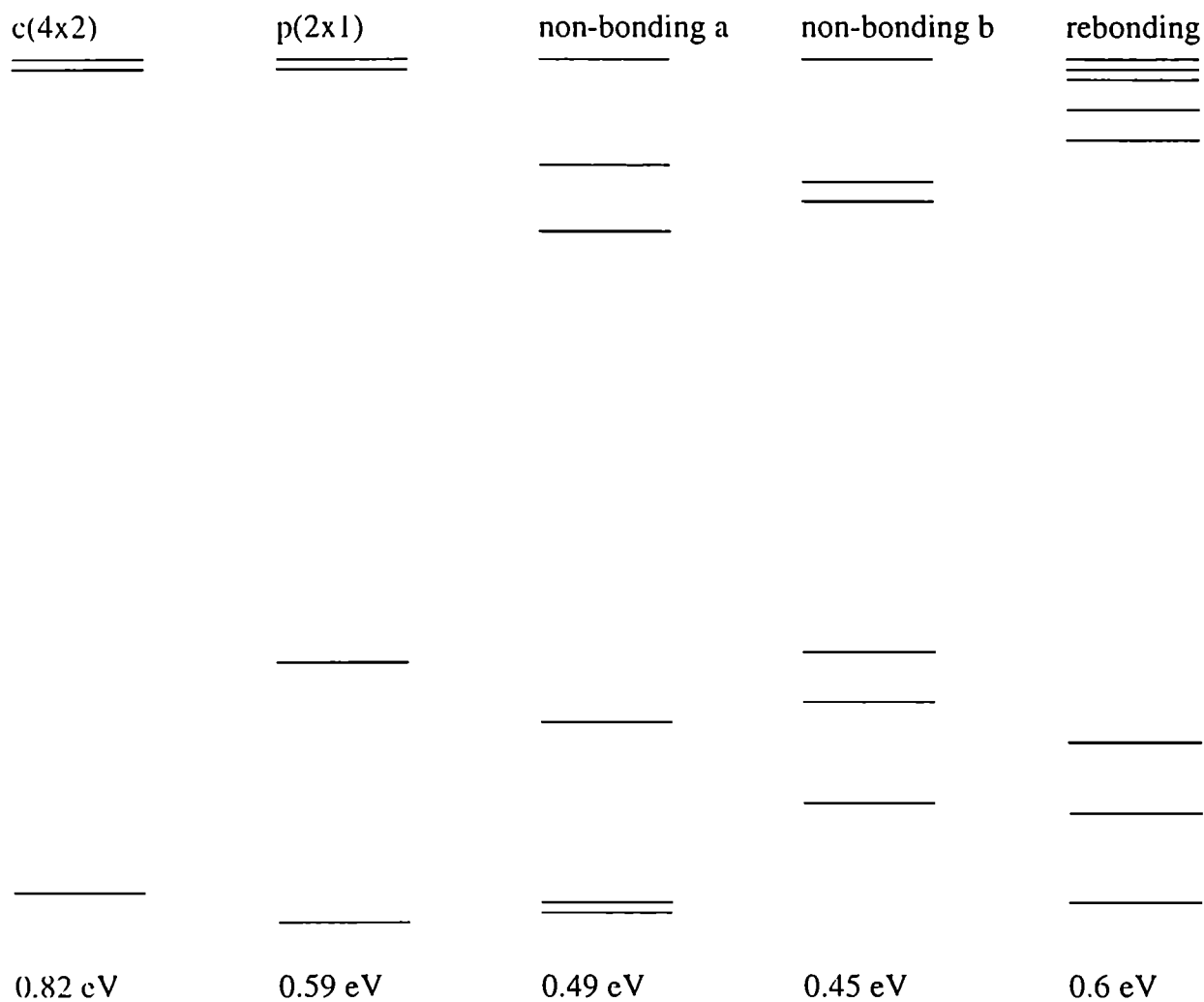


Figura 3.6: Niveles de energía cercanos al gap, para la superficie reconstruida con y sin defectos. Los 2 casos 'nonbonding' corresponden a las Figs. 3.5(c), y 3.5(f), y el caso 'rebonding' a la 3.5(d)

En Fig. 3.7 se grafica el ángulo de asimetría de cada dímero superficial en función del tiempo de simulación a $T = 800\text{K}$. Se identifican claramente los tres estados estables. Definiendo el estado con ángulo α ($-\alpha$) como estado 'A', y el del dímero simétrico como estado 'B', se calcula el tiempo característico de transición entre estados $\tau_{A,A'}$, $\tau_{A,B}$, y $\tau_{B,A}$ para dímeros de la misma cadena que la vacancia, y los de la cadena adyacente. (Tabla 3.4).

	800K			600K		
	$A \rightarrow A'$	$A \rightarrow B$	$B \rightarrow A$	$A \rightarrow A'$	$A \rightarrow B$	$B \rightarrow A$
(a)	37	-	-	232	-	-
(b)	19	17	11	116	53	12
(c)	8.4	8.6	3.6	16	10	7.5

Tabla 3.4: Tiempo de transición en pico-segundos a 600 y 800K para (a) superficie perfecta, (b) cadena de dímeros sin SDV, y (c) cadena de dímeros con SDV.

Estos valores son generalmente más chicos que los $\tau_{A,A'}$ para flipping de dímeros en la superficie perfecta, los de los dímeros en la misma cadena que la vacancia son aún más chicos. Los tiempos característicos entre transiciones decrecen por la presencia de la SDV. Este hecho se ve más claro si examinamos las barreras de energía de transición según los resultados de dinámica molecular (ver Tabla 3.5). Para dímeros en la cadena sin vacancia, la barrera de energía dinámica para la transición $A \rightarrow A'$ ($\Delta E = 0.37$ eV) es similar a la correspondiente de la superficie perfecta de 0.38 eV. Para estos dímeros la posición simétrica representa sólo un mínimo poco profundo, de 0.2eV por encima de la posición asimétrica. A los efectos de confirmar ésto, se estimaron las barreras estáticas a 0K, las $A \rightarrow A'$ son de 0.13eV y 0.39eV para dímeros n_2 y n_5 respectivamente.

	ΔE					
	$A \rightarrow A'$	$A \rightarrow B$	$B \rightarrow A$	$A \rightarrow A'$	$A \rightarrow B$	$B \rightarrow A$
(a)	6.8	-	-	0.38	-	-
(b)	11	1.9	0.5	0.37	0.24	0.02
(c)	0.8	0.2	0.9	0.13	0.03	0.15

Tabla 3.5: Prefactor ν_0 (en unidades de 10^{12} Hz), y energías de activación ΔE (in eV) para flipping de dímeros (a) en la superficie perfecta, (b) en la cadena sin SDV, y (c) en la cadena con SDV.

La situación es completamente diferente para los dímeros de la misma cadena que la vacancia, las barreras de energía son mucho más chicas que las de los otros dímeros. Resultados de simulaciones MD muestran que para estos dímeros el mínimo absoluto corresponde a la posición simétrica, 0.12eV por debajo de la posición asimétrica, y la barrera de transición $A \rightarrow A'$ es de 0.13eV. Esta visión dinámica da una descripción resumida de la complicada superficie de energía con varios mínimos locales y diferentes barreras energéticas entre ellos. Por ejemplo la barrera estática de transición $A \rightarrow A'$ para el dímero n_1 es de 0.19 eV.

Quisieramos resaltar que debido a la tensión local presente en las configuraciones 're-bonding', las energías de activación para dímeros de la cadena sin vacancia (especialmente para n_2), son más grandes que las de los dímeros de la misma cadena que la SDV. Este hecho puede explicar el fenómeno descrito en Ref.[10], que a $T \sim T_c$, la cadena con SDV presenta un aspecto simétrico, mientras que las cadenas vecinas son asimétricas.

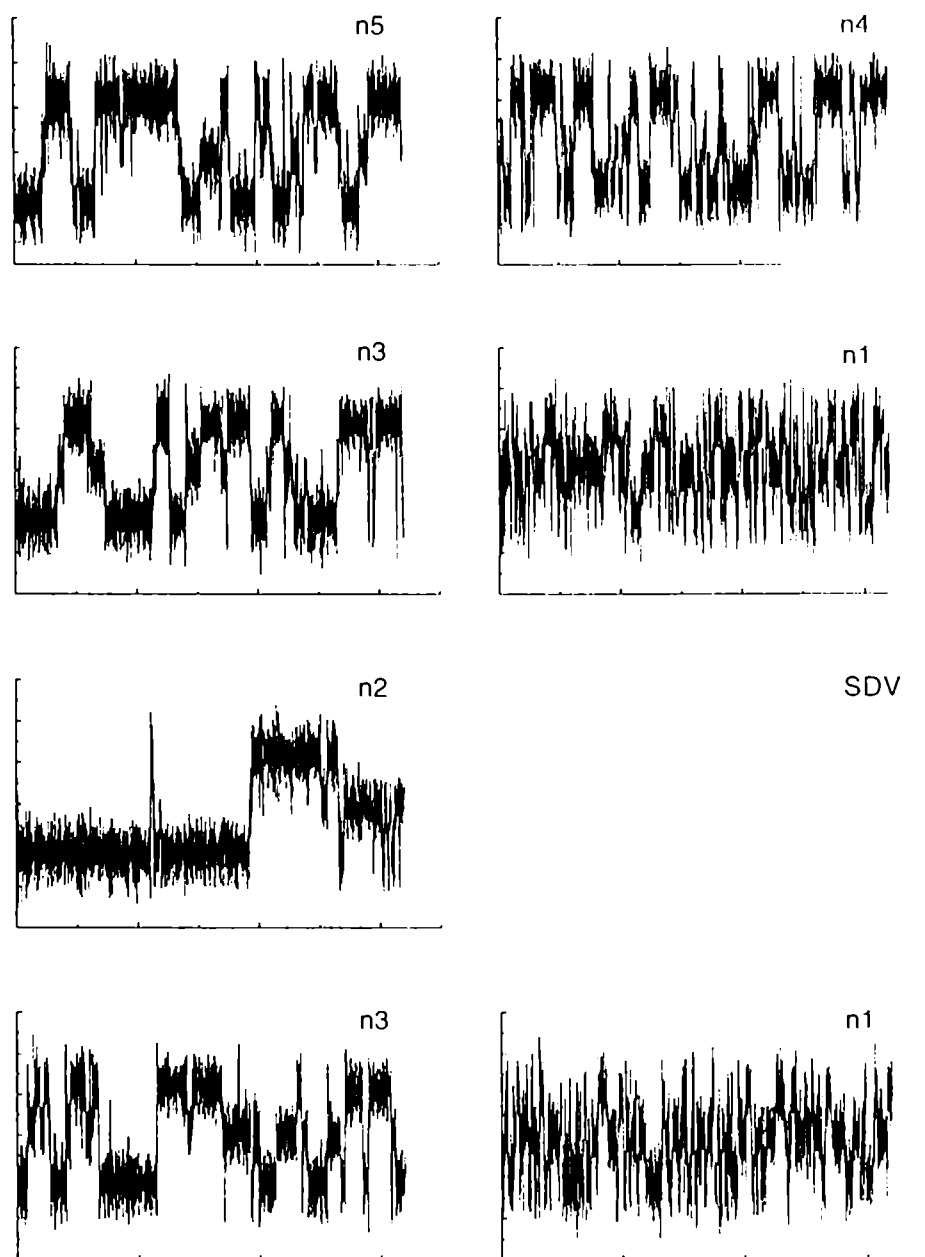


Figura 3.7: Angulo de asimetría vs tiempo de simulación para la superficie con SDV a 800K.

3.4 Conclusiones

Se hicieron simulaciones de dinámica molecular de larga duración con el objeto de comprender el mecanismo de flipping de dímeros en la superficie perfecta, y con defectos, de Si(001). Estos resultados nos permiten obtener una estimación realista de las energías de activación, porque dan promedios pesados según las correspondientes energías libres de las que se obtienen partiendo de diferentes mínimos locales a 0K.

Los flippings correlacionados de dos dímeros primeros vecinos son tan importantes como los de dímeros individuales a temperaturas bajas. Ellos resultan no despreciables aún por encima de 800K, según los resultados de simulación. Sería interesante incluir ambos mecanismos de flipping en un modelo de Ising cinético para evaluar los efectos de su competencia a temperaturas más bajas usando simulaciones Monte Carlo, y comparar con resultados experimentales disponibles.

Las correlaciones espaciales entre dímeros primeros o segundos vecinos, obtenidos de las simulaciones MD, concuerdan cualitativamente con las predicciones de un modelo de Ising bidimensional con parámetros determinados a 0K hasta 1000K, y esta concordancia empeora cuando la temperatura es más alta. Es importante considerar interacciones hasta cuartos vecinos, o sea segundos vecinos a lo largo de la cadena en el modelo de Ising.

En el caso de la superficie con vacancias (SDV), los dímeros tienen tres estados de equilibrio en lugar de dos como en el caso de la superficie perfecta. Los dímeros de la misma cadena que la vacancia tienen movimientos de flipping más rápidos que los de las cadenas vecinas, conduciendo a estos primeros a tener un aspecto simétrico en experimentos con STM a temperaturas aún más bajas que la temperatura de transición orden-desorden.

Referencias

- [1] P. J. Rous in *Cohesion and structure of surfaces*, edited by F. R. de Boer and D. G. Pettifor (North Holland, Amsterdam, 1995), p. 1.
- [2] J. J. Métois and J. C. Heyraud, *Surf. Sci.* **447**, L127 (2000).
- [3] A. J. Shkrebtii, R. Di Felice, C. M. Bertoni, and R. Del Sole, *Phys. Rev. B* **51**, 11201 (1995).
- [4] P. C. Weakliem, G. W. Smith, and E. A. Carter, *Surf. Sci.* **232**, L219 (1990).
- [5] H. Over, J. Wasserfall, W. Ranke, C. Ambiatello, R. Sawitzki, D. Wolf, and W. Moritz. *Phys. Rev. B* **55**, 4731 (1997).
- [6] Zhenyu Zhang, and Horia Metiu, *Phys. Rev. B* **48**, 8166 (1993).
- [7] G. S. Hwang, *Surf. Sci.* **465**, L789 (2000).
- [8] R. J. Hamers and U. K. Koehler, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 2854 (1989).
- [9] R. M. Tromp, R. J. Hamers, and J. E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1303 (1985).
- [10] T. Yokoyama and K. Takayanagi, *Phys. Rev. B* **56**, 10483 (1997).
- [11] T. Yokoyama and K. Takayanagi, *Phys. Rev. B* **61**, R5078 (2000).
- [12] Y. Kondo, T. Amakusa, M. Iwatsuki, and H. Tokumoto, *Surf. Sci.* **453**, L318 (2000).
- [13] A. H. Chin et al., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 336 (1999).
- [14] R. W. Schoenlein et al., *Science* **287**, 2237 (2000).
- [15] I. Kwon, R. Biswas, C. Z. Wang, K. M. Ho, and C. M. Soukoulis, *Phys. Rev. B* **49**, 7242 (1994).

- [16] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
- [17] M. Inoue, Y. Morikawa, K. Terakura, and M. Nakayama, *Phy. Rev. B* **49**, 14774 (1994).
- [18] D. Sanchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 453 (1997).
- [19] T. Mitsui and K. Takayanagi, *Phys.Rev.B* **62**, R16251 (2000).
- [20] M. Kubota. and Y. Murata, *Phys.Rev.B* **49**, 4810 (1994).
- [21] W. Selke, *Phys. Rep.* **170**, 213 (1988).
- [22] M. Okamoto, T. Yokoyama, T. Uda, and K. Takayanagi, *Phy. Rev. B* **62**, 12927 (2000).
- [23] M. S. Jeong, Y. H. Lee, and Y. G. Hwang *Phy. Rev. B* **51** 17151 (1995)
- [24] J.H.G.Owen, D.R.Bowler, C.M.Goringe, K.Miki, and G.A.D.Briggs, *Surf.Sci.* **341**, L1042 (1995).

Capítulo 4

Adsorción y difusión de dímeros de Si en Si(001)

4.1 Introducción

Entre los diferentes aspectos de la superficie (001) de Si que han sido intensamente estudiados, tanto teórica como experimentalmente, debido a su gran interés en investigación básica y en tecnología figuran los procesos elementales involucrados en el crecimiento homoepitaxial de películas de Si. Estos son importantes para la producción de cristales de alta calidad y requieren conocer a escala atómica cuáles son los grupos dominantes que difunden en la superficie, y cuáles son sus mecanismos de difusión, ya que la difusión ocupa un papel importante en el crecimiento cristalino.

Durante los últimos años muchos trabajos han intentado describir los posibles caminos de difusión de las especies adsorbidas. Entre los experimentales, Tromp y Mankos [5] midieron la concentración de especies adsorbidas a temperaturas entre 1023K y 1323K usando un microscopio de electrones de baja energía (LEEM). Concluyeron que estas especies (grupos de átomos de Si formados térmicamente a temperaturas altas, poniendo en contacto la superficie con un vapor de Si) son ad-dímeros (dímeros adsorbidos), y no

ad-átomos (átomos adsorbidos). Examinando los bordes de la muestra concluyeron que dentro de su precisión experimental la difusión es casi isotrópica a esas temperaturas, al contrario de lo que sucede a bajas temperaturas, y que la especie dominante que difunde es la de dímeros. Pero los caminos para la difusión pueden ser diferentes a temperaturas bajas, ya que a temperaturas tan altas el proceso de intercambio de un átomo adsorbido y uno superficial puede ser importante.

Por otra parte, los estudios con STM de Borovsky, Krueger y Ganz [3, 4] muestran que a $T = 450\text{K}$ los ad-dímeros difunden rápidamente a lo largo de las cadenas de dímeros, y ocasionalmente saltan al canal que separa las cadenas, donde difunden más lentamente. En el canal existe una posición de mínima energía 'C', donde la ligadura del ad-dímero es perpendicular a las cadenas (ver Fig. 4.1). En base a sus observaciones experimentales ellos propusieron un camino para la difusión perpendicular a las cadenas, que permite ir de 'A' a 'C' pasando por 'B' (Fig. 4.1). Además, midiendo la distribución de las longitudes de saltos a lo largo de las cadenas y a lo largo de los canales concluyeron que la difusión a lo largo de las cadenas consiste en saltos simples, de un sitio por vez, mientras que la difusión en los canales involucra saltos múltiples, avanzando varios sitios por vez. Después de analizar diferentes mecanismos para explicar estos movimientos, propusieron un modelo según el cual los átomos que componen el ad-dímero avanzan por separado, manteniéndose débilmente unidos en difusiones a lo largo de las cadenas, pero disociándose y reasociándose al difundir en los canales.

También teóricamente se han sugerido diferentes caminos para la difusión y se calcularon las respectivas energías de activación mediante optimización de estructuras a 0K [6, 7, 8, 9, 10, 11]. Sin embargo, los caminos que se pueden analizar a 0K son muy pocos comparados con el número posible de caminos para ir de una posición adsorbida a otra. Por otra parte, todavía se sabe poco acerca de los efectos dinámicos a temperaturas finitas y acerca del posible intercambio entre los ad-átomos y los átomos de las primeras capas del sustrato durante la difusión. Para estudiar todos estos procesos es muy eficiente una simulación por dinámica molecular a temperatura finita, ya que permite seguir los movimientos de los ad-dímeros a lo largo de la difusión y buscar los caminos de baja energía de activación.

En este capítulo se describen varios caminos para la difusión de ad-dímeros, paralelos y

perpendiculares a las cadenas de dímeros de la superficie, que resultan de las simulaciones a 1300K. Se analizan las frecuencias con que ocurren los diferentes eventos, incluyendo el intercambio y la probabilidad de disociación en diferentes sitios de adsorción. En lo que sigue definimos una difusión en el sentido local al movimiento de un grupo de átomos de un sitio de adsorción a otro por efecto térmico, en ausencia de gradiente de concentración.

4.2 Método de cálculo

Las simulaciones MD se hicieron con un modelo tight binding cuyos elementos de matriz dependen del entorno [12], descrito con más detalle en el capítulo 2. Se ha probado que este modelo describe adecuadamente la estabilidad estructural y la energética de diferentes materiales que contienen Si, incluyendo las diferentes reconstrucciones de las superficies del Si. El algoritmo de la dinámica molecular es el descrito en el capítulo 2, y es similar al usado en el capítulo 3. El intervalo de tiempo usado es 2fs. En este trabajo no se incluyó el término de Hubbard de la Ref.[12], porque hacerlo requeriría que los cálculos fuesen autoconsistentes en cada paso de la dinámica molecular y eso los haría innecesariamente costosos como explicaremos más adelante.

En lugar de una única simulación muy larga se hicieron diferentes simulaciones, de aproximadamente 90 ps cada una, comenzando todas a partir de un slab de 12 capas con 16 átomos por capa en la celda unidad. Este slab está relajado a su estructura más favorable, que es la reconstrucción $c(1 \times 2)$, y tiene un dímero adsorbido en cada superficie libre (es decir, dos por celda unidad). A la temperatura de la simulación (1300K), la estructura inicial $c(1 \times 2)$ se transforma en una estructura promedio temporal $p(2 \times 1)$ en unos pocos pico-segundos. Las condiciones iniciales diferentes para cada simulación se obtienen adjudicando velocidades al azar a los átomos con una distribución maxwelliana. Luego se acopla el sistema con el termostato de Berendsen [13] para mantener la temperatura deseada constante.

Previamente a las simulaciones se evaluaron las energías relativas de las cuatro posiciones de adsorción principales para un dímero: A, B, C, y D (Fig. 4.1). Estas son 0.25.

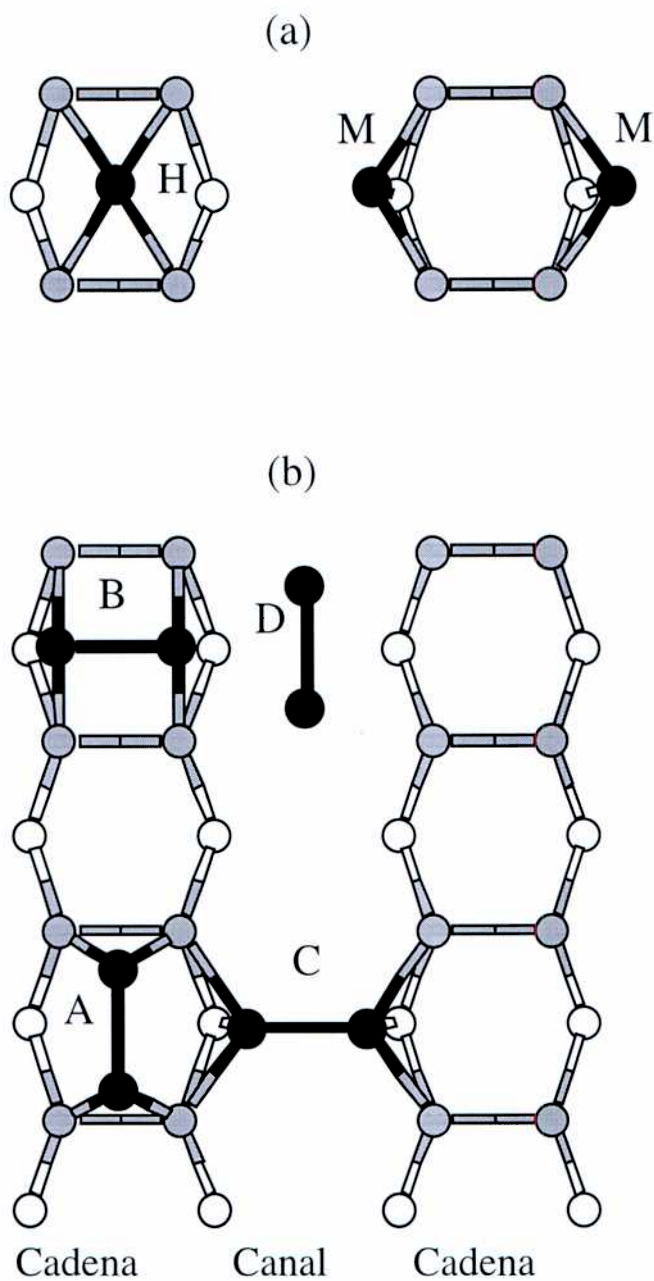
0.11, 0.00, y 1.14 eV respectivamente, obtenidas usando la optimización de estructuras a 0K según el presente modelo. Comparan razonablemente bien con las de cálculos de primeros principios [6, 10], y con las estimaciones experimentales [3]. Lo importante a notar es que hay tres configuraciones de baja energía (A, B, y C), con diferencias entre ellas de menos de 0.2 eV, y una cuarta configuración D con una energía aproximadamente 1eV mayor. Estas conclusiones acerca de las energías relativas no cambian si se incluye el término de Hubbard. Las diferencias entre cálculos con y sin término de Hubbard con nuestro modelo y cálculos de primeros principios son del orden de la energía cinética, o sea de 1300 K, mientras que para la difusión interesan las barreras de energías que son del orden de 1 eV. Por estas razones creemos que el modelo adoptado es confiable para el estudio de los movimientos sobre la superficie a altas temperaturas. Esta conclusión se apoya también en la concordancia entre algunos caminos de difusión que encontramos con los previamente reportados a partir de cálculos a 0K por tight binding o primeros principios [8, 9].

4.3 Resultados de la simulación

Se hicieron en total 64 simulaciones de dinámica molecular, 36 de ellas con los dímeros inicialmente adsorbidos en configuración A, 16 en B, y 12 en C. El tiempo total de simulación es de 5748 ps, durante el cual se observaron 119 eventos interesantes. En esta Sección se describen los caminos más probables de difusión a lo largo y perpendicular a las cadenas de dímeros.

Las Figs. 4.2, 4.3, y 4.4 muestran tres caminos típicos de difusión paralela a las cadenas, y las Figs. 4.5, 4.6, y 4.7 los de difusión perpendicular a las cadenas de dímeros. En todas las Figuras los átomos inicialmente adsorbidos son indicados como '1' y '2'. Por efecto de las fluctuaciones térmicas algunas ligaduras entre los átomos no figuran en todas las imágenes instantáneas de la simulación, esto sucede si las correspondientes distancias interatómicas exceden a una distancia de corte, que es arbitraria y de 2.60 Å. Es importante notar que se aplican condiciones periódicas de contorno en direcciones paralelas a la superficie.

En primer lugar consideremos los movimientos paralelos a las cadenas: La Fig. 4.2



Fu et al, Fig. 1

Figura 4.1: Representación esquemática de (a) Sitios de adsorción M y H para monómeros adsorbidos. (b) Sitios de adsorción A, B, C, y D para dímeros adsorbidos. Las longitudes de enlace de los ad-dímeros A, B, C, y D son respectivamente 2.44, 2.43, 2.51, y 2.27Å. Los círculos negros representan los átomos adsorbidos, los grises y los blancos son átomos de la superficie y de la segunda capa respectivamente.

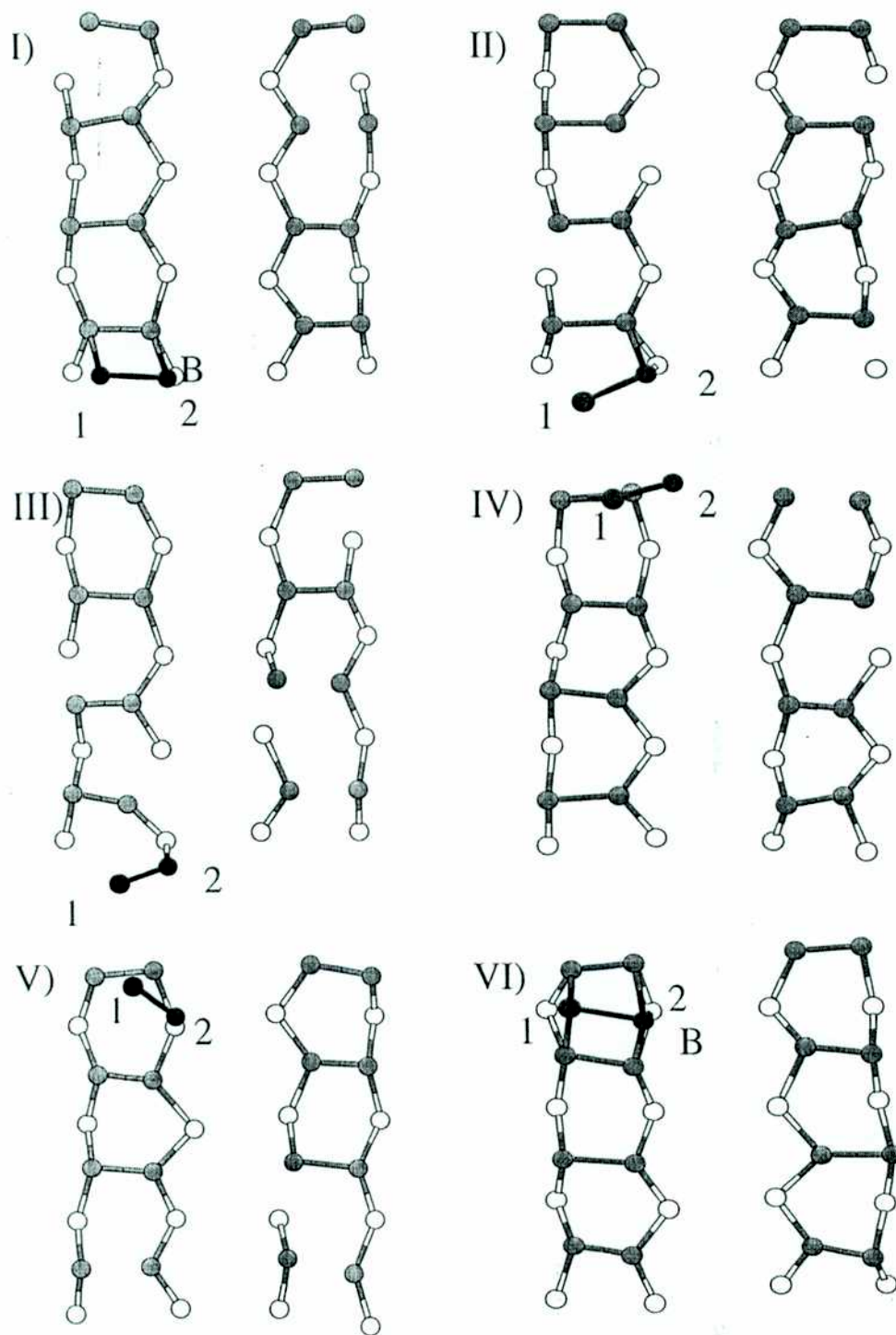


Figura 4.2: Vista de los pasos principales de difusión a lo largo de las cadenas de dímeros a 1300K. Se muestra solamente una celda unidad con condiciones periódicas de contorno en direcciones paralelas a la superficie. Se utiliza la misma convención para representar los átomos que en la Fig. 4.1

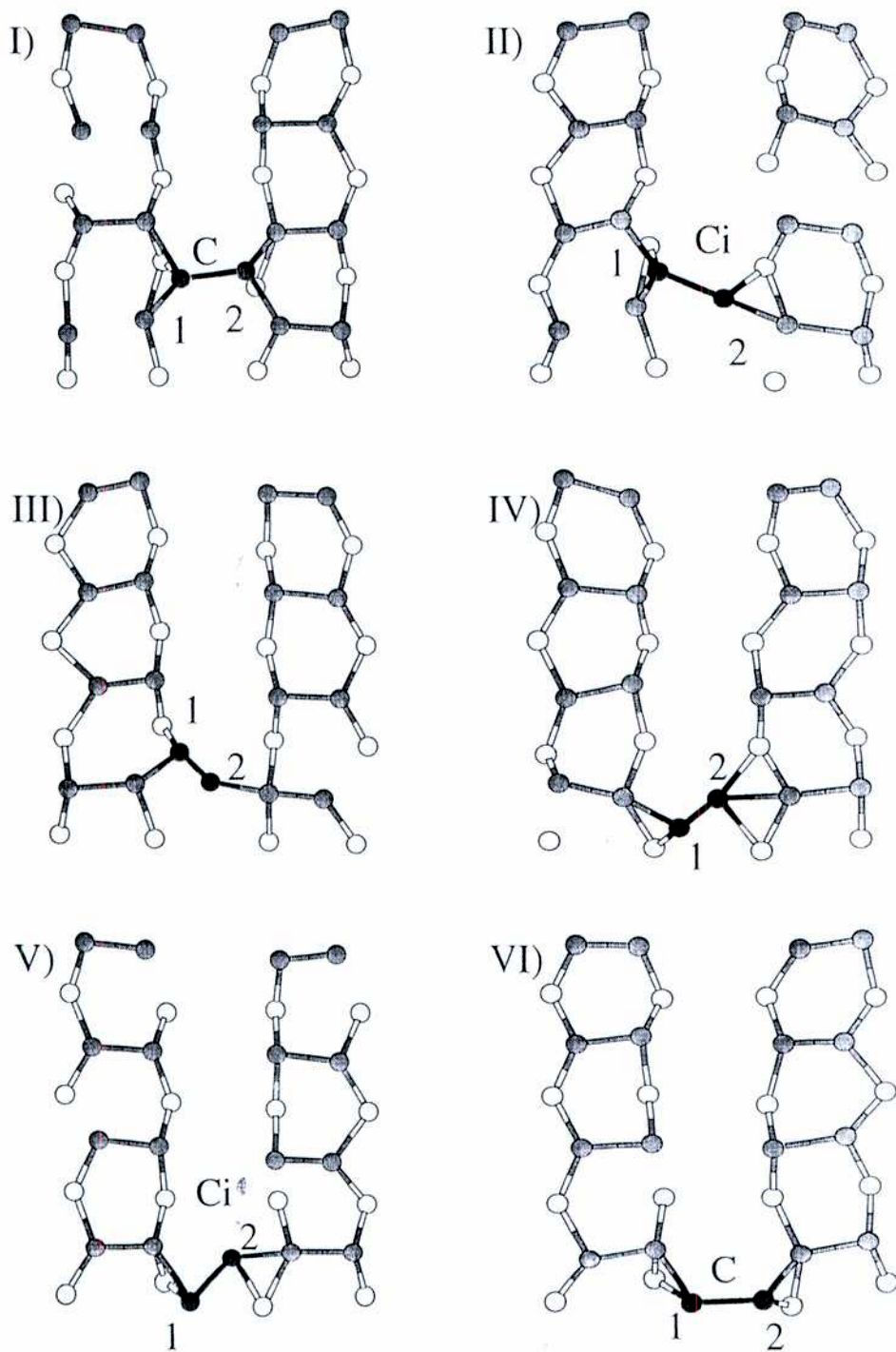


Figura 4.3: Idem Fig. 4.2 para difusión a lo largo del canal.

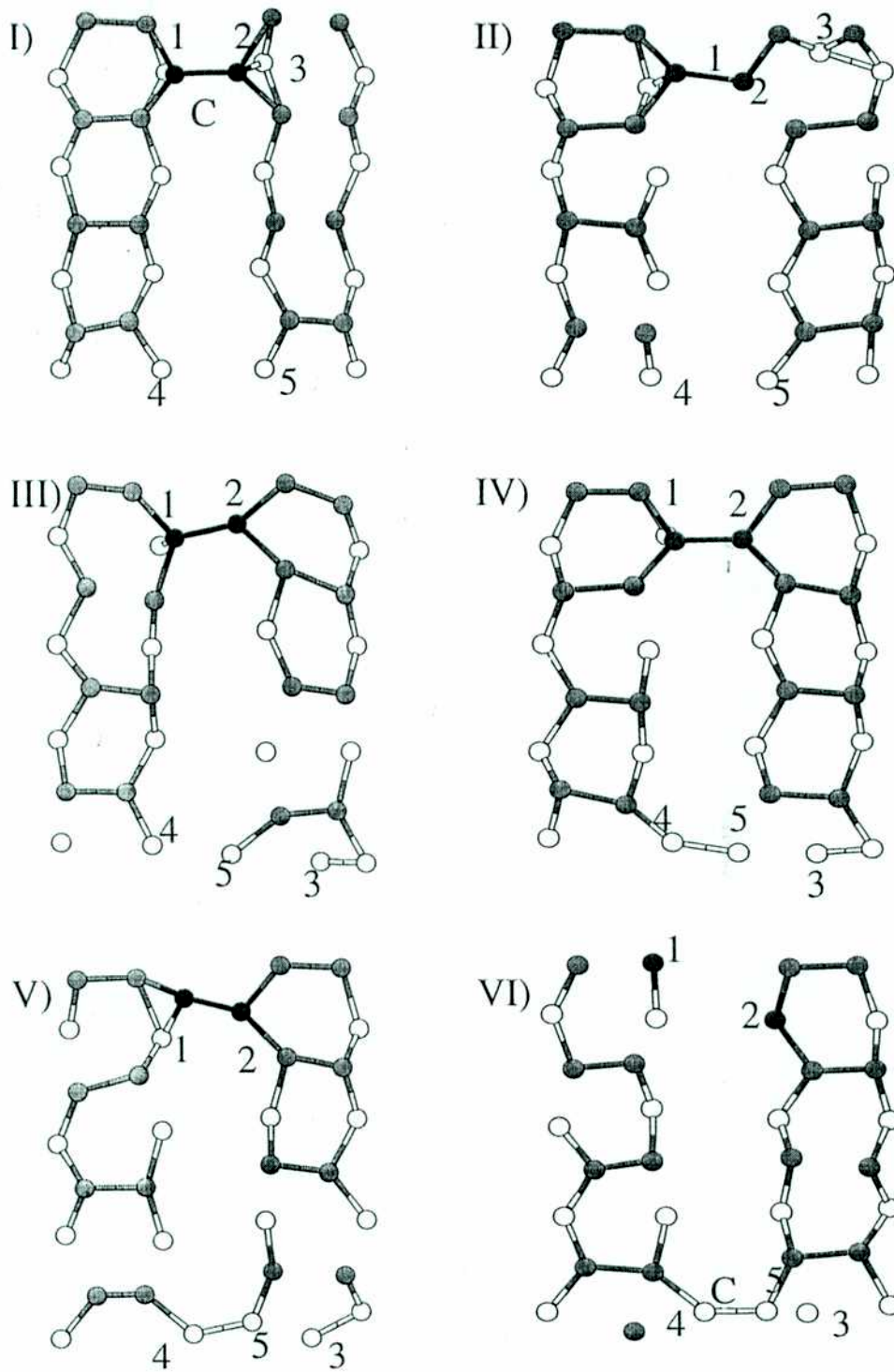


Figura 4.4: Idem Fig. 4.2 para difusión a lo largo del canal con intercambio.

muestra un dímero adsorbido en una posición B que pasa a otra posición equivalente en un sitio vecino. En el paso II de esta Figura el ad-dímero '1-2' comienza a rotar alrededor del átomo '2'. En el paso IV éste pasa al siguiente sitio saltando por encima de un dímero superficial, a través de un punto de ensilladura. Del paso IV al paso V, rota de nuevo y finalmente el ad-dímero llega a otra posición estable B en el paso VI. En el camino descrito y en otros casos observados de difusión a lo largo de una cadena aparece la rotación del ad-dímero alrededor de uno de los átomos del par, que se encuentra momentáneamente en un mínimo local de un monómero adsorbido. También vale la pena destacar el hecho que el ad-dímero permanece ligado durante la difusión. El mecanismo descrito no había sido reportado previamente y seguramente tiene una energía de activación menor a la de una traslación simple por encima de la cadena de dímeros de la superficie. No se observaron eventos de intercambio ni saltos de largo alcance (de varios sitios) en movimientos a lo largo de las cadenas.

Para movimientos a lo largo del canal entre cadenas se observaron dos tipos de caminos. El primero se muestra en la Fig. 4.3 y es similar al propuesto por Lee et al. [9] usando cálculos tight binding y confirmado por cálculos de primeros principios. Consiste en sucesivas rotaciones de pequeños ángulos del ad-dímero en el canal. Se puede observar que el ad-dímero permanece algún tiempo en un mínimo local C_i , tanto en el paso II como en el paso V, y después de esto llega a un mínimo más profundo C. La existencia del mínimo C_i había sido propuesta anteriormente en varios trabajos teóricos a 0K [9, 14]. Según nuestro cálculo su energía es de 0.68 eV por encima de C. Esta posición es importante en la difusión a lo largo del canal y también en la difusión perpendicular a las cadenas. De las 17 veces que observamos el ad-dímero en C_i 8 veces va luego a C y el resto se reparte entre las diferentes posibilidades, lo que implica que la barrera para ir de C_i a C es la más baja de todas partiendo de C_i .

El segundo camino a lo largo del canal involucra el intercambio de ad-átomos con átomos del sustrato, y no fué reportado previamente. Sin embargo, la simulación del movimiento en Si(001) [15] muestra que el intercambio juega un papel importante a alta temperatura, porque disminuye la barrera de difusión efectiva entre dos sitios de adsorción. Aquí también vemos intercambio en la difusión de ad-dímeros, particularmente en el caso de la Fig. 4.4. Es otra posibilidad para ir de una posición C a otra C vecina, esta vez por medio de un mecanismo complejo que involucra átomos

adsorbidos, de la superficie y de la segunda capa. En el paso II el ad-átomo '2' se aproxima a la superficie, se pone en el lugar de un átomo de la segunda capa '3' y éste último se transforma en intersticial. Desde el paso III al paso IV el átomo '3' se mueve al sitio vecino y empuja a un átomo de la segunda capa '5' hacia el canal. En el paso V, el dímero '1-2' rota un pequeño ángulo alrededor de '2', mientras una ligadura se establece entre los átomos '4' y '5'. Finalmente en el paso VI el ad-dímero original se disocia, con el átomo '1' ocupando el lugar de un átomo superficial, y un nuevo ad-dímero se forma con los átomos '4' y '5' en el mínimo C del sitio vecino.

Es fácil entender que debido a las diferencias en los entornos de los ad-dímeros, posicionados encima de una cadena o en el canal, sus mecanismos de difusión sean también diferentes. Los ad-dímeros en C presentan una ligadura más larga (débil) y están más cerca a la superficie que los ad-dímeros en A o B, por lo tanto es natural que átomos superficiales y de la segunda capa participen más en la difusión a lo largo del canal. Por otra parte, la rotación de los dímeros encima de las cadenas es un proceso de muy baja energía de activación, de manera que estos dímeros pueden difundir fácilmente a lo largo de las cadenas mediante rotaciones sucesivas.

En lo que sigue describimos los caminos de difusión perpendiculares a las cadenas de dímeros: La Fig. 4.5 muestra uno de los caminos observados para ir de B a C. Este camino concuerda con el calculado por Lee, Wang et al. [8] a 0K con un modelo tight binding similar al de esta tesis y por primeros principios (DFT). En el paso I, tres de las cuatro ligaduras entre el ad-dímero y los átomos de la superficie se rompen y el ad-dímero queda libre de moverse por encima de la cadena hacia el canal. Desde el paso III al paso V el átomo '1' permanece en una posición M, de adsorción para un monómero, mientras el átomo '2' se liga primero con un átomo de la superficie y luego con uno de la segunda capa. La posición del paso V es la del mínimo local C_i , y finalmente en el paso VI el ad-dímero llega a la posición C.

Eventos de intercambio se observaron también en difusiones perpendiculares a las cadenas. Por ejemplo, otra forma de ir de B a C que involucra disociación, intercambio y reasociación se muestra en la Fig. 4.6. El ad-dímero originalmente en B se disocia en el paso II. En el paso III los átomos '1' y '2' van por separado a los sitios de adsorción para ad-átomos M y H respectivamente. En el paso IV el átomo '2' toma el lugar de un átomo

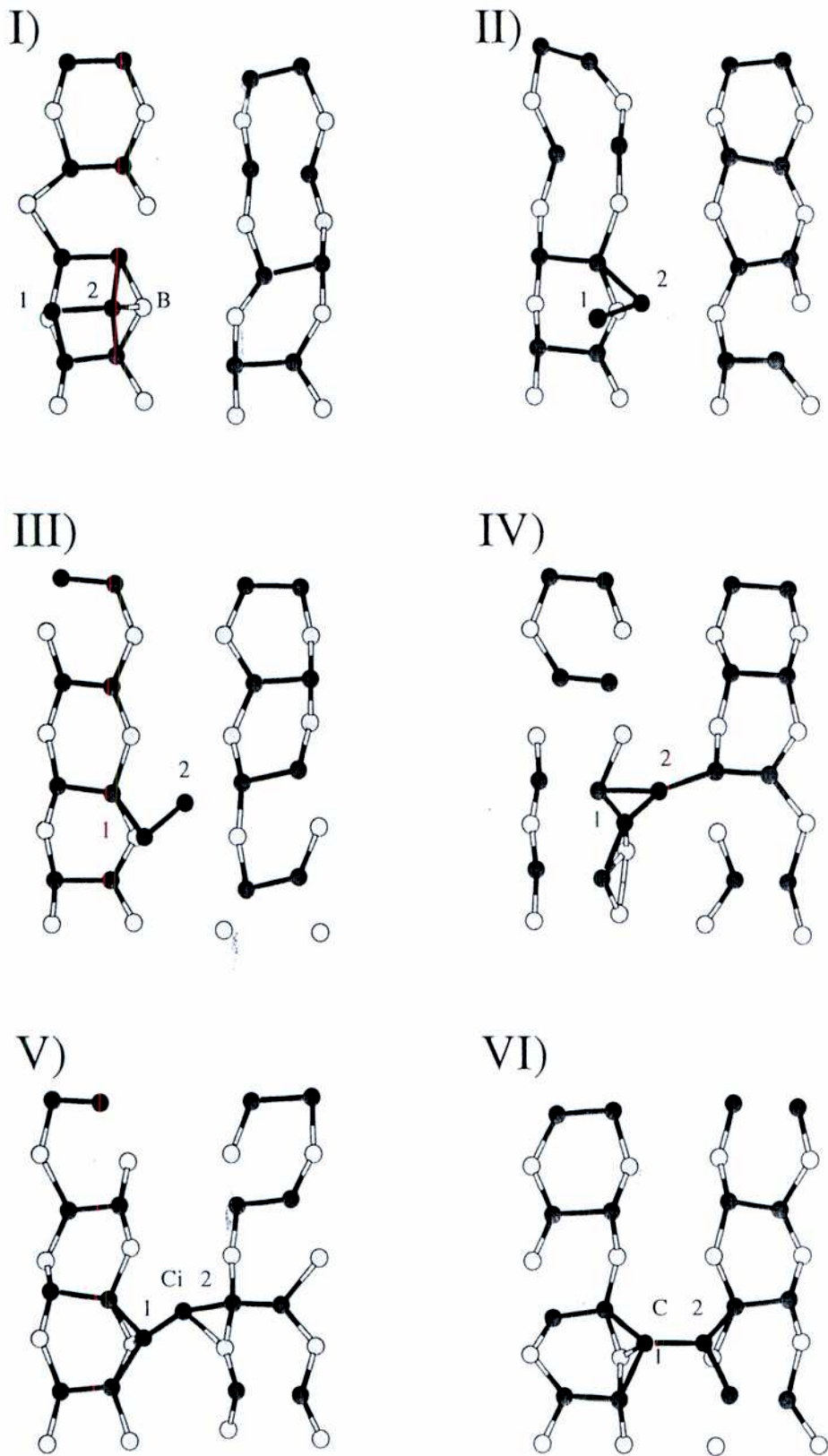


Figura 4.5: Idem Fig. 4.2 para difusión de B a C.

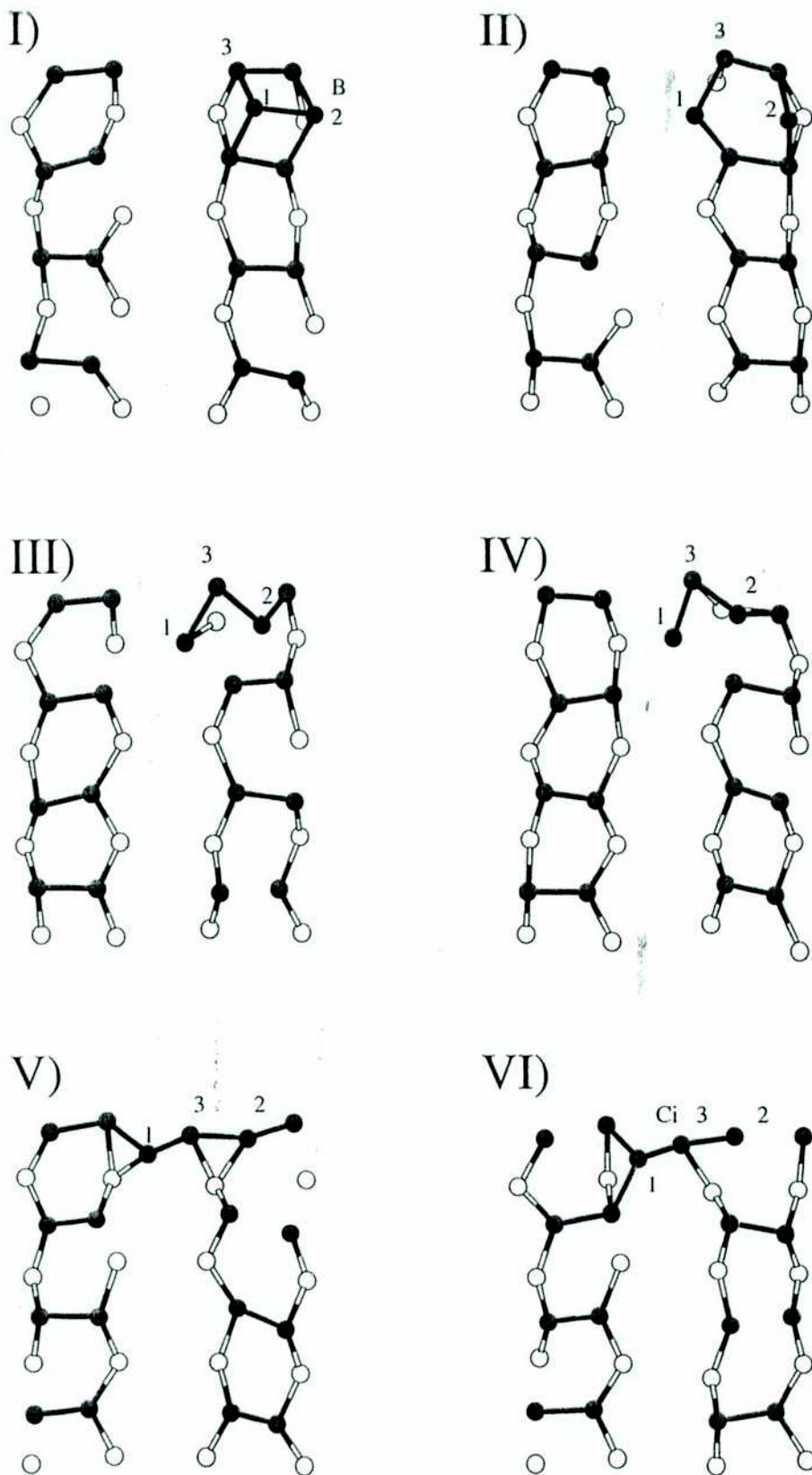


Figura 4.6: Idem Fig. 4.2 para difusión de B a C con intercambio.

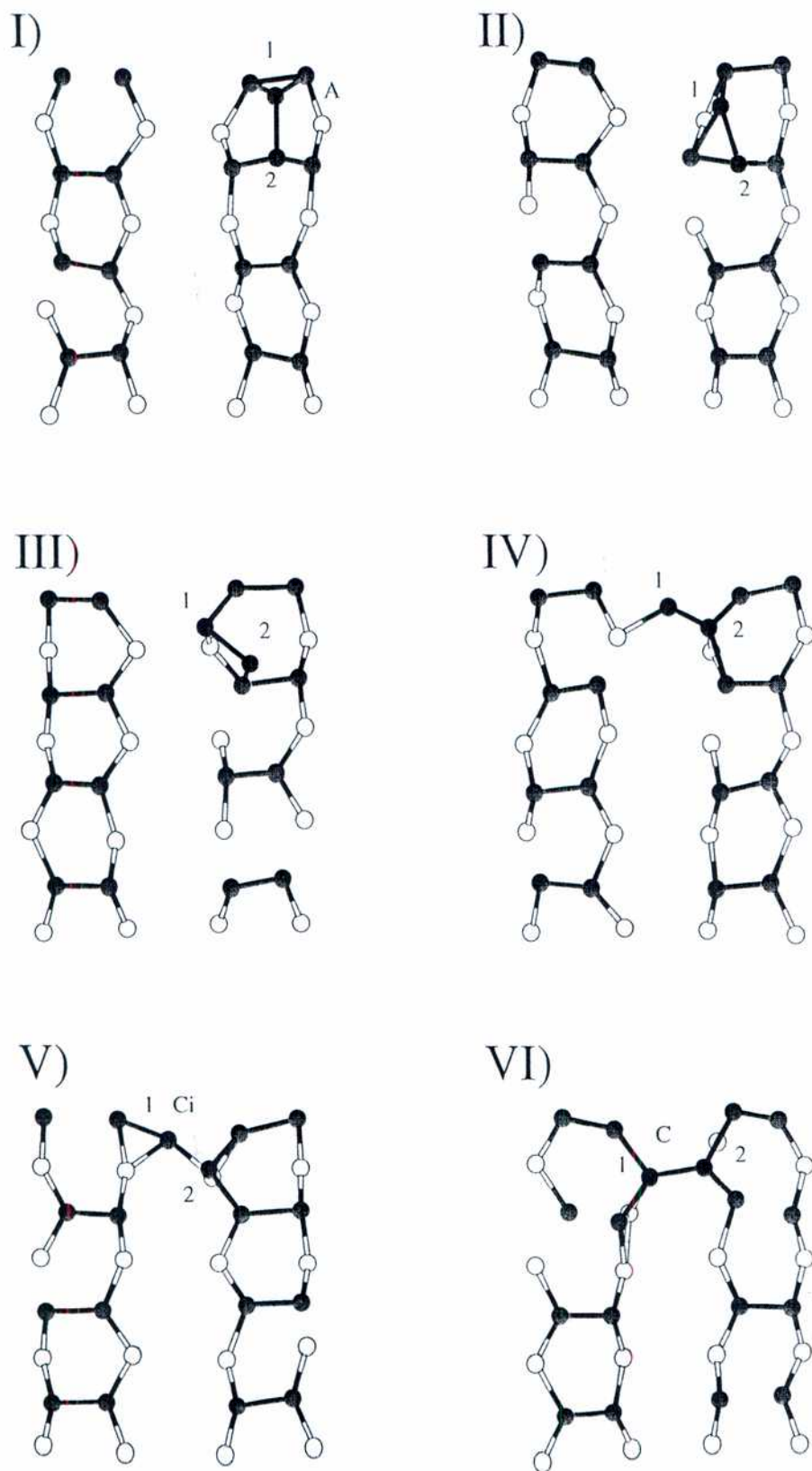


Figura 4.7: Idem Fig. 4.2 para difusión de A a C.

superficial, empujándolo hacia el canal entre cadenas, en el paso V un nuevo ad-dímero ('1-3') se forma en el canal. En el paso VI éste llega a la posición C_i para luego ir a C.

Un tercer tipo de movimiento perpendicular a las cadenas se muestra en la Fig. 4.7. Este consiste en un camino que va de A a C y que no hemos visto calculado a 0K. En el paso II el átomo '1' va hacia el mínimo M mientras el átomo '2' se ubica en el medio de dos átomos de la superficie que originalmente formaban un dímero. Desde el paso III hasta el paso IV, el ad-dímero sale hacia el canal con un movimiento de traslación rígida, en el paso V llega de nuevo a la posición C_i , y rota hacia C en el paso VI.

4.4 Discusión

Considerando todas las simulaciones realizadas, encontramos que el evento más frecuente (13 sobre 119) es la rotación del ad-dímero entre las posiciones A y B, en acuerdo con resultados previos tanto teóricos como experimentales [3, 16]. Sin embargo, éste no es un evento difusivo porque no implica transporte de materia. Observamos difusión paralela a las cadenas y también perpendicular a ellas, con frecuencias comparables. Dos características que comparten todos los eventos de difusión observados es que los ad-dímeros prefieren difundir como tales, aún a temperaturas tan altas como 1300K, y que se mueven por rotaciones sucesivas más que simples traslaciones. Este último hecho puede explicar por qué la barrera de activación calculada considerando movimientos de traslación puros a lo largo de las cadenas de dímeros es demasiado alta comparada con los datos experimentales correspondientes [10, 4]. Es importante mencionar que en los caminos con intercambio un nuevo dímero se forma inmediatamente después del intercambio, sugiriendo la mayor estabilidad de los ad-dímeros con respecto a los monómeros. Mientras la difusión a lo largo de las cadenas consiste en movimientos simples de los ad-dímeros, que no perturban los átomos del sustrato, el intercambio es frecuente en procesos de difusión a lo largo del canal y perpendicular a las cadenas. Estas diferencias explican por qué la difusión a lo largo de las cadenas es la predominante a temperaturas bajas, cuando los eventos de intercambio no están activados.

Los resultados de dinámica molecular se usaron para corroborar las energías relativas de los sitios de adsorción A, B y C y para estimar las energías de activación de los eventos de más estadística, como la rotación entre A y B y la difusión paralela a las cadenas. Con este propósito se registró el tiempo medio de residencia en un sitio X, t_X , ($X=A, B$ o C) y la probabilidad de salto del sitio X al sitio Y f_{XY} . Ellos se vinculan con la frecuencia de transición $\nu_{XY} = f_{XY}/t_X$ que a su vez se puede expresar por una relación de Arrhenius:

$$\nu = \nu_0 \exp(-\Delta E/k_b T) \quad (1.1)$$

Si el prefactor ν_0 no varía mucho entre los mínimos A, B, y C, las energías relativas obtenidas de ν_{XY}/ν_{YX} para estos tres sitios son 0.29, 0.11 y 0.00 eV respectivamente. Estos valores representan promedios temporales de las energías relativas de adsorción, en superficies con diferentes estructuras debido al permanente movimiento de flipping de los dímeros superficiales. Asignando un valor típico de 10^{13} Hz para el prefactor, sugerido por datos experimentales [3], se obtiene un valor medio de 0.65 ± 0.01 eV para la energía de activación de rotación entre A y B, 0.94 ± 0.07 eV para difusión a lo largo de una cadena, y 0.90 ± 0.07 eV para difusión a lo largo de un canal. Los primeros dos valores concuerdan muy bien con datos teóricos y experimentales disponibles [16, 3, 4]. Sin embargo, para la difusión a lo largo del canal, la energía de activación así obtenida es menor que los valores experimentales y calculados a 0K [3, 9]. Las razones posibles de esta discrepancia son: 1) Para la difusión a lo largo de un canal existen al menos dos energías de activación diferentes, correspondientes a caminos con o sin intercambio. Se ha extraído un único valor por falta de estadística. Pero, cuando se observan dos caminos en la simulación eso indica que la temperatura de la simulación está cerca del punto en que se cruzan ambas curvas de Arrhenius. La activación de nuevos caminos, que no existen a bajas temperaturas, es una forma de bajar la barrera de energía efectiva. 2) Algunos autores proponen, dentro del marco de la teoría de estados de transición y la aproximación cuasiarmónica de dinámica de redes, que las barreras de energía para la difusión decrecen con la temperatura [17]. Este efecto puede ser más importante a lo largo del canal debido a su entorno de adsorción y a sus mecanismos de difusión, que involucren movimientos de átomos del sustrato.

Con respecto a los movimientos perpendiculares a las cadenas, Borovsky et al [3] habían

sugerido que un dímero en A rota previamente a B antes de difundir a C. Ellos justificaron su argumento planteando que un dímero en A es perpendicular a uno en C y como la barrera de rotación entre A y B es la más baja de todas, sería probable que el dímero rotara primero y luego se trasladara hacia el canal hasta C. Nuestros resultados de simulación también indican que la barrera entre A y B es la más baja y observan el mismo camino sugerido experimentalmente, pero además muestran que a temperaturas altas se puede ir directamente de A a C (Fig. 4.7). Esto ocurrió en tres casos, sobre ocho movimientos perpendiculares que observamos. En este camino el dímero rota al mismo tiempo que sale de la cadena para ir al canal, un camino probablemente no activado a temperatura baja. Se ha observado también un camino de difusión perpendicular con intercambios atómicos (Fig. 4.6). Experimentos y estudios teóricos a temperaturas más bajas [4, 8, 9] indican que la difusión de ad-dímeros en Si(001) es muy anisotrópica, los dímeros difunden rápidamente a lo largo de las cadenas, pero más lentamente perpendicular a las cadenas y a lo largo del canal. El haber observado intercambios en la difusión perpendicular pero no a lo largo de las cadenas indica que la activación de eventos de intercambio contribuye a disminuir la anisotropía a temperaturas altas, en acuerdo con la observación experimental de Tromp et al.

Cuando ocasionalmente los dímeros se disocian, se observa que los ad-átomos individuales van inmediatamente a los sitios de adsorción de mínima energía M. Si definimos la probabilidad de disociación como el número de eventos de disociación sobre el número total de eventos observados encontramos que los dímeros en C tienen una probabilidad 0.3 de disociarse, mientras este valor es 0.25 en B y 0.1 en A. La probabilidad de disociación es más alta si los átomos están cerca del sitio M, lo que sucede en B y en C pero no en A.

Es interesante destacar que no se observó ningún evento donde el dímero llegara a la posición D, que es aquella donde se ubicarían los átomos de la siguiente capa en el crecimiento homoepitaxial. Los ad-dímeros en C, a diferencia de los adsorbidos en A y B, tienen una barrera de energía para la rotación más grande que la de traslación, como también lo mencionaran Goringe y Bowler [14]. Esto sugiere que los ad-dímeros aislados no pueden ser núcleos precursores de crecimiento homoepitaxial, para ello se necesitan grupos de más átomos.

4.5 Conclusiones

Se investigaron los caminos y mecanismos de difusión de dímeros adsorbidos en Si(001) por medio de simulaciones de dinámica molecular a 1300K, y se describieron algunos caminos típicos con baja energía de activación. A esta temperatura la mayoría de los ad-dímeros no se disocia, difunden como una unidad o nuevos dímeros se forman inmediatamente después de un intercambio. La difusión se realiza por medio de rotaciones sucesivas de pequeños ángulos, y no como una pura traslación o moviéndose los dos átomos por separado y luego reasociándose.

El camino de difusión a lo largo de una cadena de dímeros consiste en saltos de un sitio al sitio vecino con una barrera de energía de 0.94 eV y es una alternativa al propuesto por Borovsky et al. [4] de mover los dos ad-átomos por separado. Para la difusión a lo largo del canal encontramos que los átomos del sustrato participan fuertemente en el proceso, que los intercambios entre ad-átomos y átomos del sustrato son también importantes. Por otra parte, la activación de nuevos caminos perpendiculares a las cadenas, ya sea el que involucra intercambios o la difusión directa entre A y C sin pasar por B, contribuye a disminuir la anisotropía de difusión a temperaturas altas.

El método de dinámica molecular nos permite verificar algunos de los caminos sugeridos por cálculos a 0K y por los experimentales, pero también encontrar otros caminos que no habían sido predichos.

Referencias

- [1] G. P. Srivastava, Rep. Prog. Phys. **60**, 561 (1997); J.E.Northrup, Phys. Rev. B **47**, 10032 (1993).
- [2] J. J. Metois and J. C. Heyraud, Surf. Sci. **447**, L127 (2000).
- [3] B. Borovsky, M. Krueger, and E. Ganz, Phys. Rev. Lett. **78**, 4229 (1997).
- [4] B. Borovsky, M. Krueger and E. Ganz, Phys. Rev. B **59**, 1598 (1999).
- [5] R. M. Tromp and M. Mankos, Phys. Rev. Lett. **81**, 1050 (1998).
- [6] G. Brocks and P. J. Kelly, Phys. Rev. Lett. **76**, 2362 (1996).
- [7] C. M. Goringe and D. R. Bowler, Phys. Rev. B **56**, R7073 (1997).
- [8] G.-D. Lee, C. Z. Wang, Z. Y. Lu and K. M. Ho, Phys. Rev. Lett. **81**, 5872 (1998).
- [9] G.-D. Lee, C. Z. Wang, Z. Y. Lu and K. M. Ho, Surf. Sci. **426**, L427 (1999).
- [10] T. Yamasaki, T. Uda, and K. Terakura, Phys. Rev. Lett. **76**, 2949 (1996).
- [11] M.Krueger, B. Borovsky, and E. Ganz, Surf. Sci. **146**, 154 (1997).
- [12] C. Z. Wang, B. C. Pan and K. M. Ho, J. Phys. Condens. Matter **11**, 2043 (1999).
- [13] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, J. Chem. Phys. **81**, 3684 (1984).
- [14] C. M. Goringe and D. R. Bowler, Surf. Sci. **407**, L682 (1998).
- [15] T. Iijima and O. Sugino, Surf. Sci. **391**, L1199 (1997).
- [16] B. S. Swatzentruber, A. P. Smith, and H. Jónsson, Phys. Rev. Lett. **77**, 2518 (1996).

[17] F. Montalenti and R. Ferrando, *Phys. Rev. B* **59**, 5881 (1999).

Capítulo 5

Depósito de átomos de carbono sobre Si(001)

5.1 Introducción

En los últimos años el depósito de capas de carbono amorfo sobre diferentes sustratos ha sido objeto de mucho trabajo experimental [1] debido a las especiales propiedades físicas de esos films, como por ejemplo, su dureza. Por esta razón se los suele llamar "diamond like films". Sus propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas dependen de las condiciones y del método de fabricación. Estas condiciones pueden ser la estructura cristalina del sustrato sobre el cual se depositan los carbonos, la temperatura del sustrato, el flujo y la energía cinética de los átomos de carbono depositados. Diferentes experimentos producen capas amorfas con una gran variedad de densidades y de durezas. Por este motivo es interesante simular teóricamente un depósito, para poder luego caracterizar las capas amorfas formadas en función de las hipótesis del cálculo.

En este capítulo se describe un intento de simulación numérica del crecimiento de capas de carbono amorfo sobre un sustrato de Si. El sustrato se eligió porque se espera que la presencia del Si. con su fuerte tendencia a formar enlaces tetraédricos, pueda aumentar la

dureza del amorfo al favorecer la formación de ese tipo de coordinación. El procedimiento experimental [2, 3] que se desea modelar es el que hace incidir iones acelerados de metano sobre Si(001), de tal manera que los hidrógenos nunca llegan a la superficie y se forman capas de carbono amorfo sobre una interfaz mixta de C y Si.

Como en los experimentos el flujo de carbonos incidentes es bajo, en la simulación se depositaron los átomos de carbono uno por uno, de manera que cada uno llegue a su posición de equilibrio independientemente. Por ese motivo hasta el momento sólo se ha llegado a simular la formación de la capa mixta, de SiC amorfo (a-SiC). El a-SiC, como otros compuestos amorfos binarios (por ejemplo, a-GaAs), es de por sí un material interesante y muy buen candidato para aplicaciones tecnológicas. Se trata de semiconductores estables hasta altas temperaturas, que pueden ser empleados en turbinas y en reactores. También son utilizados en la tecnología de celdas solares [4]. Debido a su interés tecnológico, merecen ser estudiados y caracterizados desde el punto de vista teórico a partir de su estructura microscópica.

Este capítulo está organizado de la siguiente manera: en la sección 5.2 se describe brevemente el método de cálculo, en la sección 5.3 se presentan los resultados, divididos en dos partes. La subsección 5.3.1 contiene los resultados con pocos átomos de C depositados y la 5.3.2 se refiere a la interfaz mixta. Las conclusiones están en la sección 5.4.

5.2 Método de cálculo

Se usó el método de dinámica molecular con el modelo tight binding para sistemas mixtos de C y Si descrito en detalle en el capítulo 2. La característica principal de este modelo consiste en asignar tanto a la interacción atractiva como a la repulsiva entre un átomo de C y uno de Si, el promedio pesado de los valores correspondientes de cada material puro. Debido a limitaciones del costo computacional, y considerando el tamaño grande de la celda unidad, se decidió usar solamente el punto Γ para el cálculo electrónico.

El sustrato de Si se representó por una lámina de 8 capas atómicas, con una celda

unidad de 9 átomos por capa y con condiciones de contorno periódicas en las direcciones x , e y , paralelas a la superficie. El intervalo de tiempo usado para la integración de las ecuaciones de Newton fué de 1fs. A diferencia de simular sistemas con Si, cuando se tienen átomos más livianos como el C se requiere un paso de tiempo menor.

5.3 Resultados

5.3.1 Depósito de los primeros átomos de C sobre Si(001)

Antes de comenzar el proceso de depósito el sustrato de Si(001) se debe termalizar a la temperatura ambiente (300K), siguiendo las condiciones experimentales. A esta temperatura la superficie (001) se presenta principalmente con la reconstrucción p(2x2), habiendo sólo pequeñas fluctuaciones de los átomos alrededor de esas posiciones de equilibrio.

La velocidad con que impactan los átomos de carbono sobre la superficie debe ser tal que el daño producido en el sustrato original sea localizado. Esto define un rango de velocidades permitidas para los primeros átomos a depositar, que depende del tamaño de la celdad unidad y particularmente del espesor del sustrato. La celdad unidad considerada tiene un área superficial de $11.56 \times 11.56 \text{ \AA}^2$ y un espesor de 9.54 \AA . Siguiendo el modelo propuesto por Marks [5] la máxima energía cinética de un átomo de C incidente debe ser tal que el efecto causado se localice en una semiesfera de radio R centrada en la posición del impacto y totalmente contenida en el sustrato. Este radio R se calcula usando la ecuación de transferencia de calor en un medio homogéneo con la densidad equivalente a la del sustrato, y resulta de 7 \AA para una energía cinética de 7.55 eV o de 7.4 \AA para 9 eV.

Como se ha mencionado en la Introducción, el flujo experimental permite que el sistema se termalice a temperatura ambiente después de depositar cada átomo de carbono. En la simulación se ha considerado solamente la incidencia normal a la superficie, eligiendo para cada C incidente las coordenadas x e y en forma aleatoria y partiendo de una altura z de 2.45 \AA por encima de la superficie. Esta altura se eligió para que la interacción entre

el C incidente y los átomos del sustrato sea inicialmente despreciable, pero que estén lo suficientemente cerca como para que la aproximación tight binding sea válida.

Con el intento de acercarse lo más posible a las condiciones experimentales, la simulación del depósito de C sobre Si(001) se divide en cuatro etapas. En la primera, de un pico-segundo (1ps) de duración, el C incidente penetra en el sustrato y su energía cinética se disipa mediante choques sucesivos con átomos del sustrato, calentando el sistema hasta alrededor de 900K. Esta temperatura está lejos de la temperatura de fusión de Si cristalino. En esta etapa la simulación es microcanónica. En la segunda etapa se aplica el procedimiento de quenching (ver capítulo 2) para llevar al sistema a un mínimo local de energía. En la tercer etapa se aplica el termostato de Berendsen (capítulo 2) con una constante de acoplamiento de 100fs para llevar el sistema a 300K y equilibrarlo a esa temperatura. Esta etapa dura aproximadamente 2ps, hasta que la fluctuación de temperatura sea del orden del 1%. En ese momento se desconecta el termostato y comienza la cuarta etapa, que es una simulación microcanónica de 1ps de duración. Si en este período las fluctuaciones de temperatura no sobrepasan el 10% se realizan los promedios relevantes, que permiten estudiar las propiedades del sistema, y se comienza con la primera etapa del depósito del átomo siguiente de C. Si en cambio las fluctuaciones de temperatura son mayores del 10%, se debe repetir el proceso desde la segunda etapa hasta que se llegue al equilibrio. Durante el depósito de los primeros 16 átomos de carbono se verificó que las capas inferiores del sustrato no sufren mayores cambios estructurales, pero al aumentar el número de átomos de C depositados el espesor de la lámina usada como sustrato resultó insuficiente y fué necesario fijar las posiciones de las tres capas inferiores para simular mejor el efecto del volumen. En algunos casos los átomos de C fueron reflejados, debido a choques frontales con el sustrato, y se eliminaron de los resultados de simulación. El procedimiento descrito es similar al usado en la Ref. [6] para átomos de C depositados sobre un carbono amorfo duro (diamondlike C), donde se muestra que la energía incidente determina la fracción de ligaduras sp^3 del sistema final. Dicho trabajo utiliza una celda unidad mayor que la muestra y por lo tanto las energías iniciales también pueden ser mayores.

Asignando una energía cinética de 9 eV a los C incidentes observamos que después del cuarto C depositado todo el sustrato de Si está desordenado y posiblemente fundido. Por este motivo los resultados que analizaremos a continuación comienzan con 7.55 eV. El primer C penetra hasta casi la mitad del espesor del sustrato, pero a continuación la

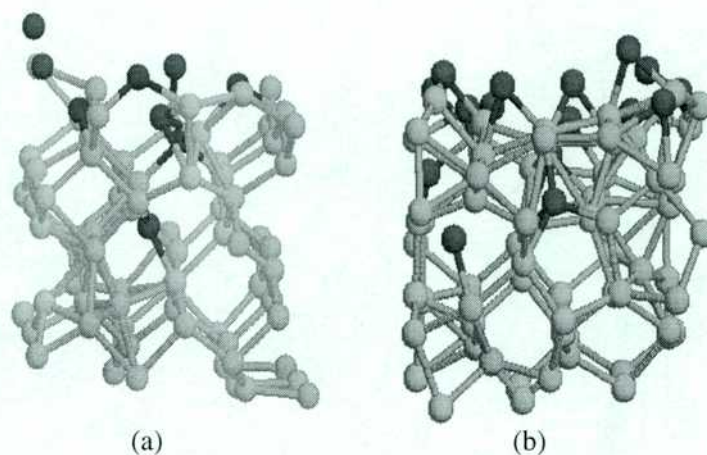


Figura 5.1: Celda unidad del sistema con (a) 9 C y (b) 16 C, depositados sobre Si(001) a temperatura ambiente. Los círculos negros indican átomos de C y los grises átomos de Si.

mayoría de los C emergen hacia la superficie. Las primeras tres capas de Si se desordenan mientras que las demás permanecen esencialmente sin modificaciones, aparte de fluctuaciones térmicas (Fig. 5.1). Esto también puede verse en las Figs. 5.2 y 5.3, que muestran las funciones de distribución radial de los sistemas con 9 y 16 C depositados. La Fig. 5.3 con 16 C muestra un pico alrededor de 2.6\AA en la función de distribución radial C-C, que corresponde al de segundos vecinos en la estructura diamante, pero no se observa ningún pico en la distancia correspondiente a primeros vecinos C-C. Esto revela que las ligaduras C-Si son preferidas frente a las de C-C, aunque estas últimas sean más fuertes. La densidad del sistema aumenta un 6% y un 10% respecto del sustrato inicial después del depósito de 9 y 16C respectivamente.

La Fig. 5.4 muestra la distribución de los ángulos Si-C-Si entre átomos vecinos, tomando una distancia de 2.54\AA como límite para la definición de vecinos Si-C. Para el caso de 9 C depositados se ve un máximo ancho alrededor de los 115° , que implica una cantidad importante de ligaduras sp^3 (109°) pero también otras sp^2 (120°). En el sistema con 16 C sólo hay un máximo, más angosto, centrado en 105° , indicando que predominan las uniones sp^3 . En este último caso se observa una mayor penetración de átomos de C en el sustrato de Si y, de acuerdo con evidencias experimentales [3], la presencia de átomos de Si fomenta la formación de enlaces tetraédricos en los átomos de C. Además de los máximos mencionados, existe un pico alrededor de 75° en ambos casos, debido a la presencia de

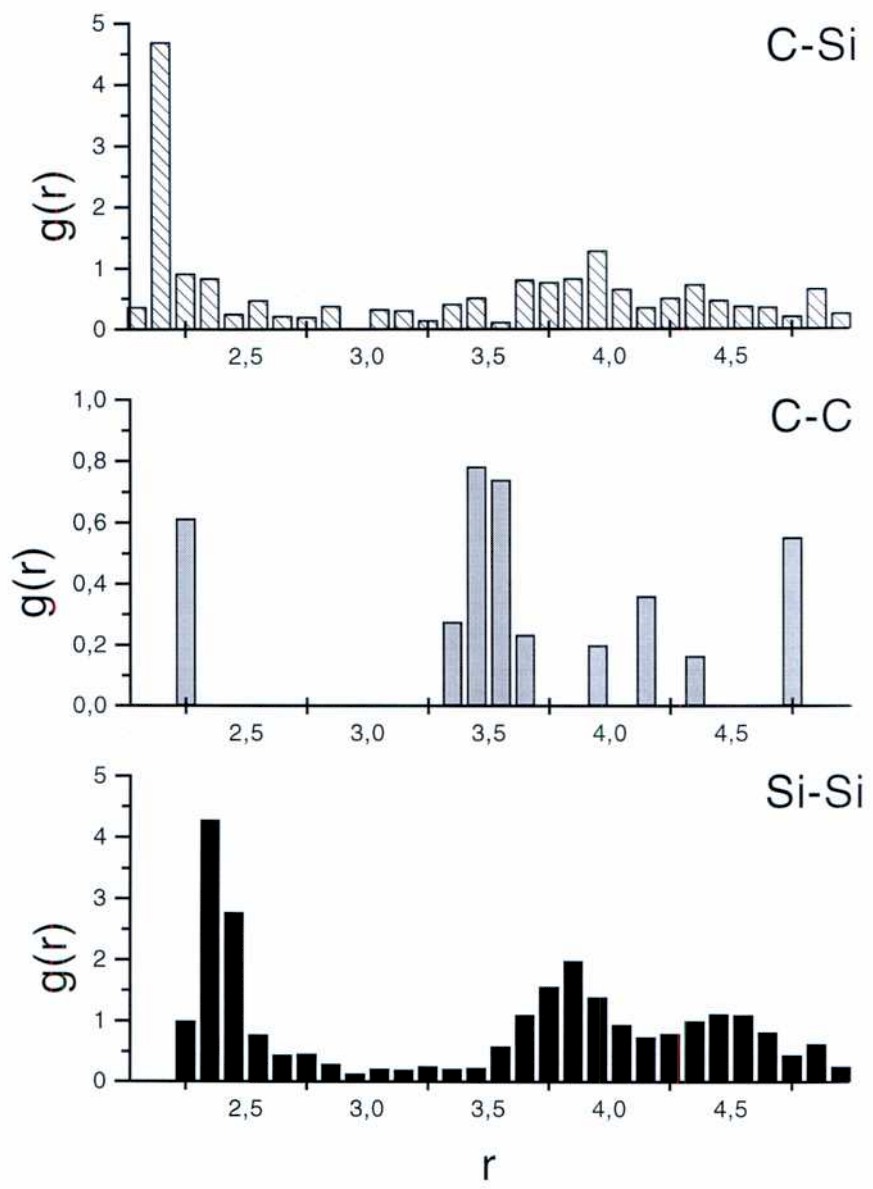


Figura 5.2: Funciones de distribución radial del sistema con 9 C.

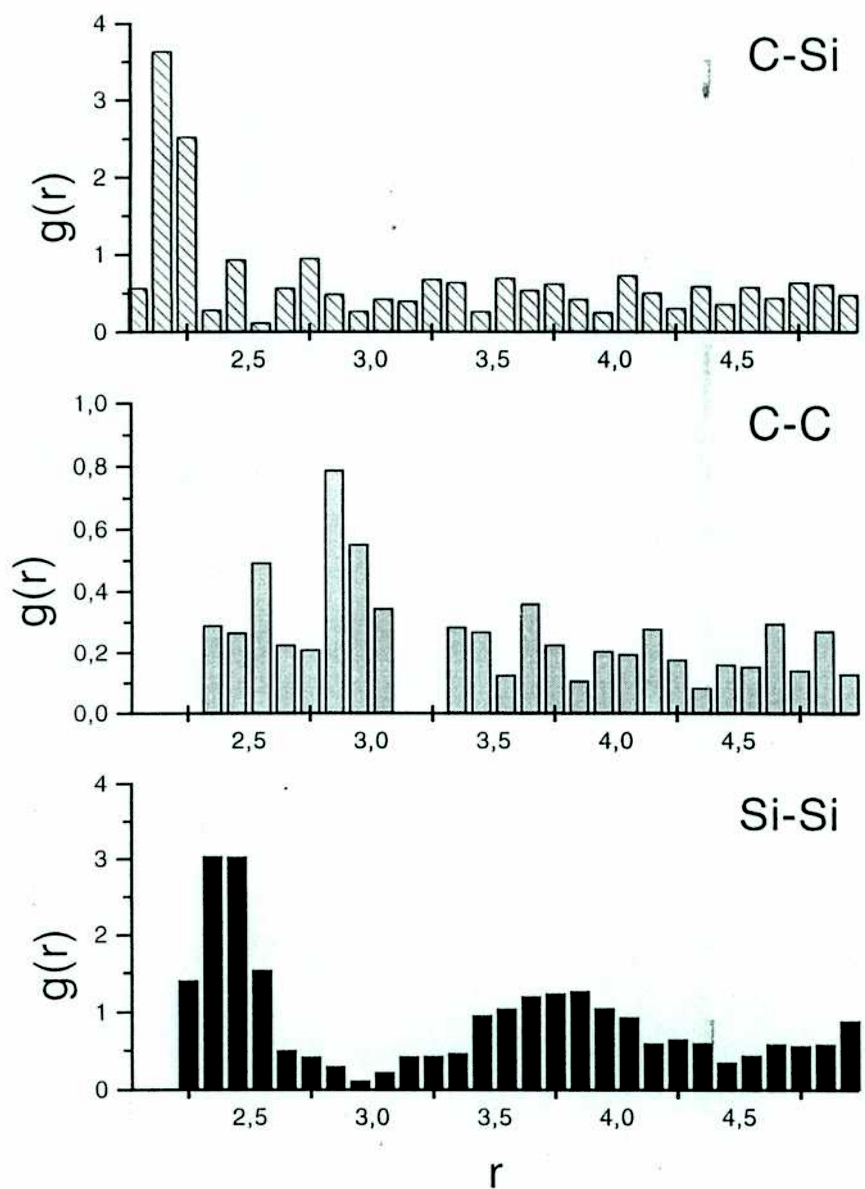


Figura 5.3: Funciones de distribución radial del sistema con 16 C.

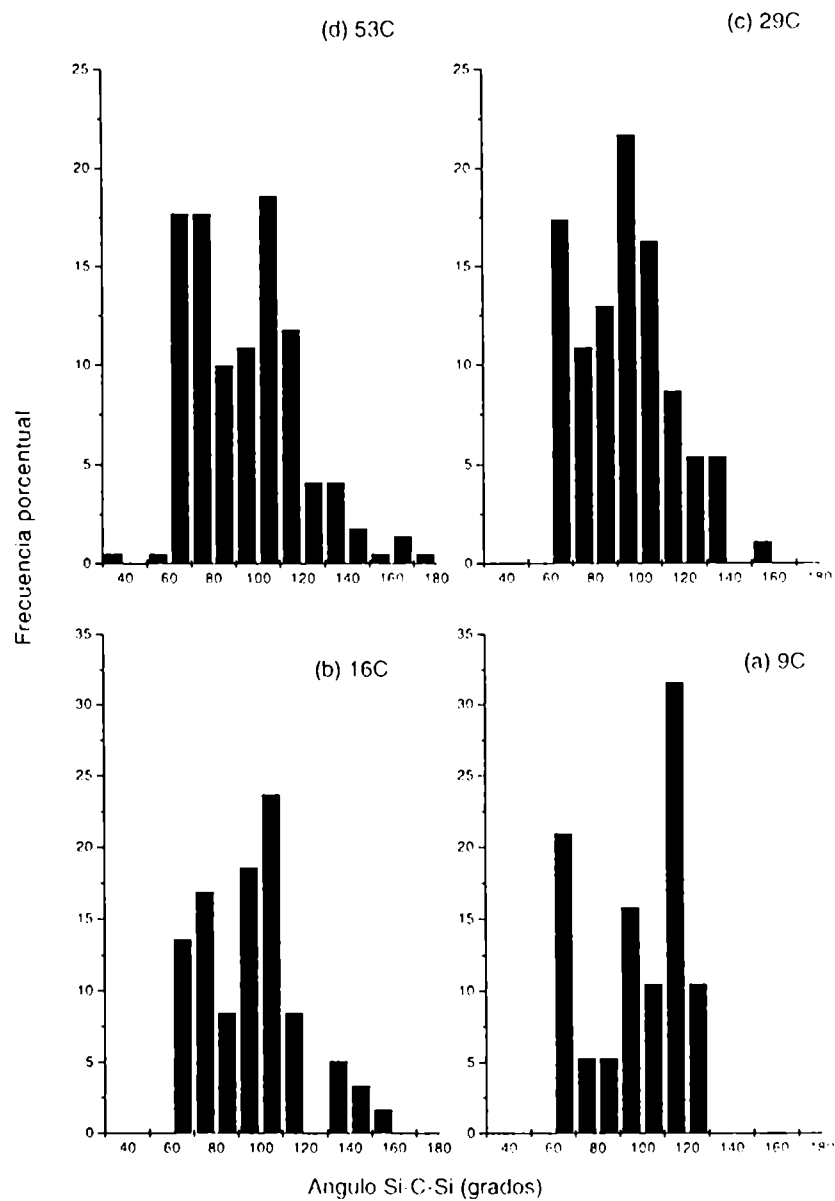


Figura 5.4: Distribución de los ángulos Si-C-Si para sistemas con 9, 16, 29, y 53 carbonos depositados

moléculas mixtas en la superficie, como por ejemplo Si_2C .

El hamiltoniano tight-binding provee también información sobre los estados electrónicos. El sustrato de Si resulta semiconductor, con un gap de 0.6 eV a 0K que se reduce a 0.4 eV a 300K debido a fluctuaciones térmicas. Después del depósito de 16C el sistema se vuelve metálico, debido posiblemente a la presencia de C con coordinación dos en la superficie, Las ligaduras no saturadas (dangling bonds) producen estados dentro del gap original. Si al agregar más átomos de carbono aumentara la coordinación de cada uno de ellos el sistema podría volverse nuevamente semiconductor.

5.3.2 Formación de una capa amorfa de SiC

En esta subsección se intenta caracterizar la capa amorfa de SiC, obtenida posteriormente al depósito de los primeros carbonos manteniendo fijas las tres capas inferiores de Si, para simular mejor el sustrato sobre el cual se crecen las capas amorfas. En un trabajo futuro este amorfo mixto servirá como interfaz para crecer sobre él un film de carbono amorfo.

Hemos analizado las propiedades de los siguientes dos casos: I) $Si_{0.61}C_{0.39}$ (29 átomos de C) y II) $Si_{0.46}C_{0.54}$ (53 átomos de C), cuyas celdas unitarias se muestran en las Figs. 5.5 y 5.6. A diferencia de los casos previos de pocos carbonos, aquí se ve que un número apreciable de C han penetrado en el sustrato. En el sistema se distinguen en tres zonas: la inferior, con las tres capas fijas de Si que representan al sustrato experimental, la media, donde se formaron huecos y la superior, donde los C están en los intersticios de una matriz de Si. La zona media tiene 11 C y 18 Si en el caso I) y 22 C y 23 Si en el caso II), encontrándose la mayoría de los carbonos en los bordes de los huecos.

La formación de huecos es un efecto inesperado e interesante de esta simulación, que se puede contrastar con resultados experimentales. Los carbonos que inciden perpendicularmente a la superficie, al chocar con el sustrato y en particular si llegan hasta la zona de silicios fijos, tienen una componente grande de la velocidad en la dirección normal a la superficie que los hace rebotar dejando huecos cercanos a las capas fijas. Seguramente este

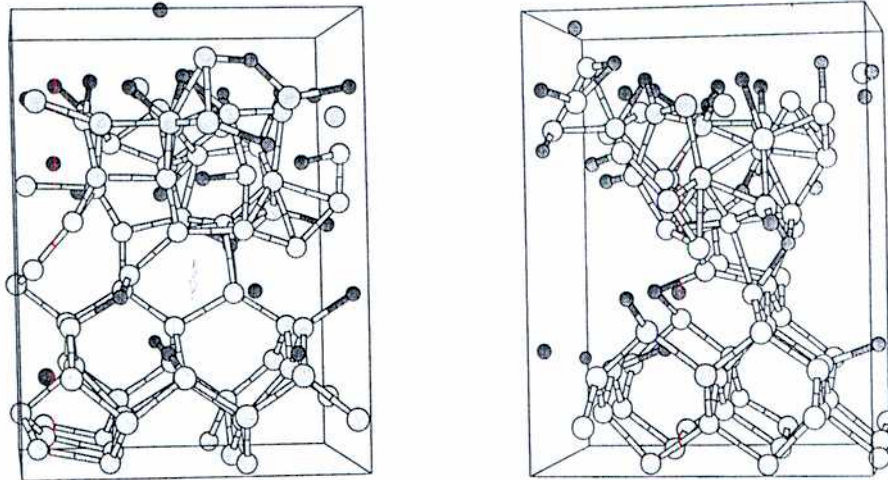


Figura 5.5: Dos vistas perpendiculares de la celda unidad con 29 C depositados sobre Si(001) a temperatura ambiente. Los círculos negros indican átomos de C y los grises átomos de Si.

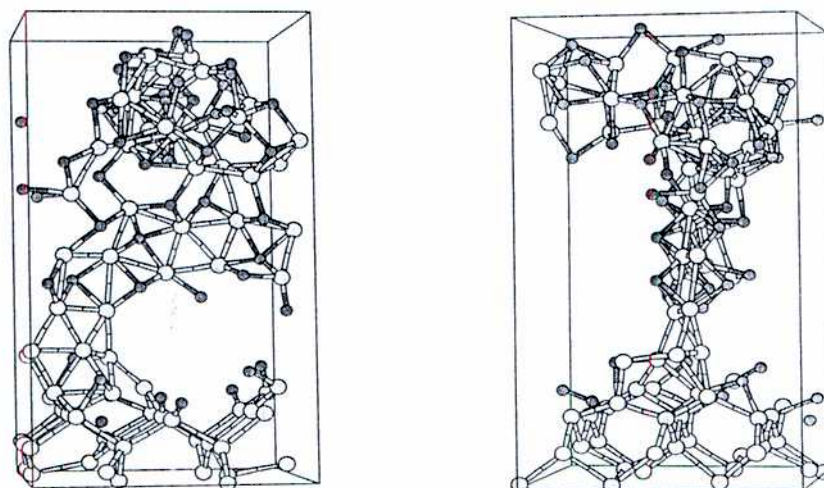


Figura 5.6: Idem Fig. 5.5 para 53 C depositados.

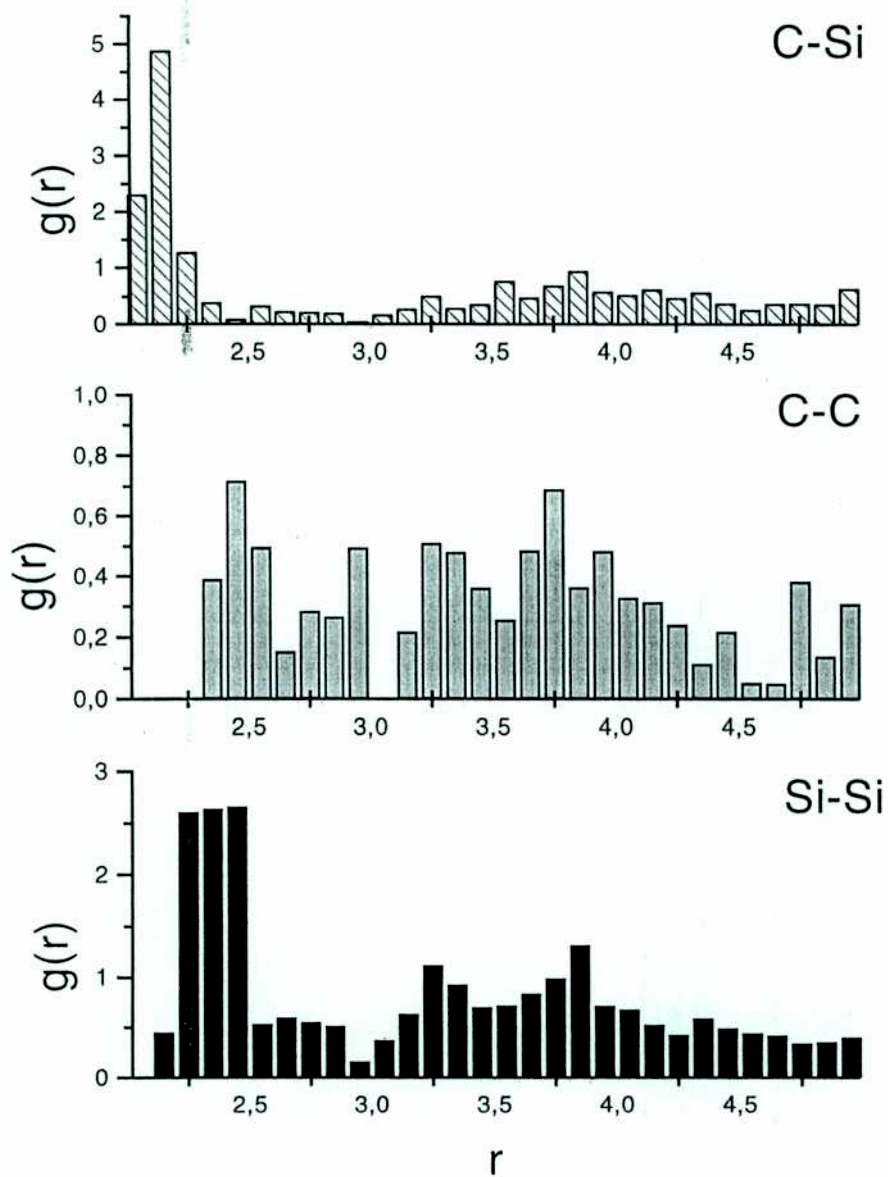


Figura 5.7: Funciones de distribución radial de la capa mixta (a-SiC) que contiene 29 C y 45 Si.

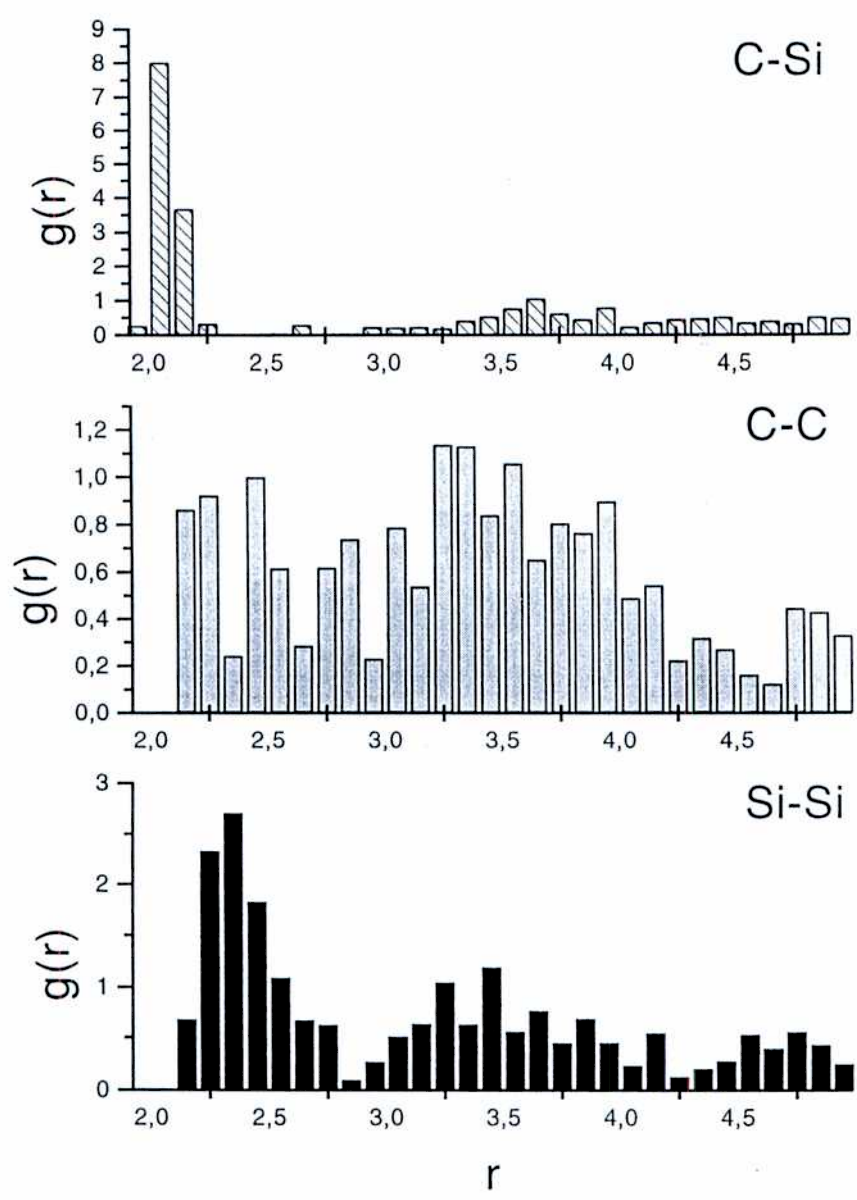


Figura 5.8: Funciones de distribución radial de la capa mixta que contiene 53 C y 45 Si.

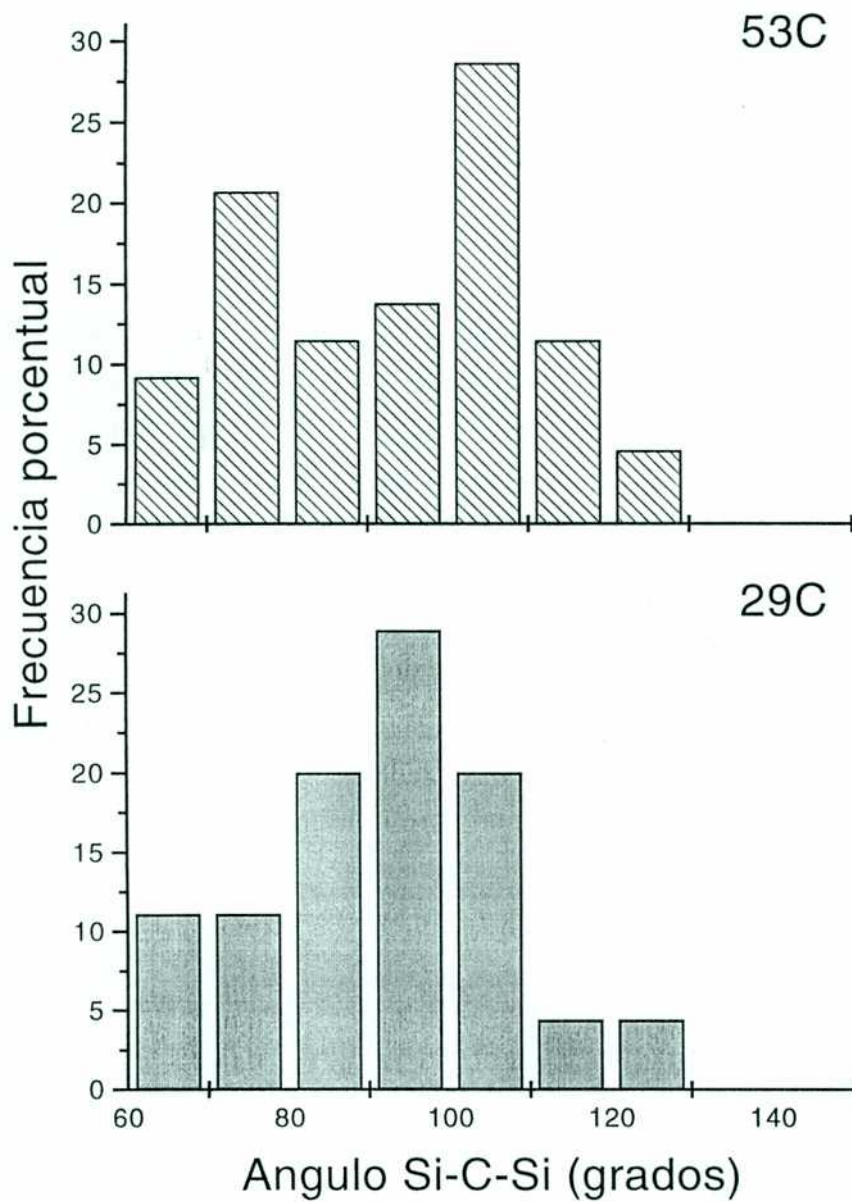


Figura 5.9: Distribución de los ángulos Si-C-Si para átomos de C con tres primeros vecinos.

efecto rebote estará exagerado en nuestra simulación, debido al número pequeño de capas de Si considerado, pero hay evidencia experimental de la existencia de este tipo de huecos. En particular, se observaron huecos en films de carbono amorfo fabricados por la técnica de sputtering [7] y también films de SiC amorfo, fabricados depositando simultáneamente metano y silano con alta energía [8]. En este último experimento se pudo determinar la concentración de huecos por aniquilación de positrones. Para el material amorfo $Si_{0.1}C_{0.6}$ hay una mayor concentración de huecos a 1000nm de la superficie, cerca del sustrato de Si. La formación de huecos trae como consecuencia una disminución pronunciada de la dureza del material amorfo, para concentraciones de Si iguales o mayores que ésta.

La Tabla 5.1 muestra la densidad de los amorfos obtenidos en esta simulación en función del número de carbonos depositados (se tomaron como típicos los casos de 9, 16, 29 y 53 carbonos). Se puede ver que la densidad disminuye por la formación de huecos en los casos con 29 y 53C. Para estos casos es instructivo separar las densidades correspondientes a la zona con huecos de las de la zona superior sin huecos. Estas son de 1.31 y 2.16 (g/cm^3) para 29 C y de 1.05 y 1.76 (g/cm^3) para 53 C. Hemos comprobado que los huecos en el sistema con 53C persisten al realizar un recocido térmico a 1000K durante 5 ps, sólo se observa un ligero aumento de la densidad total del sistema. En cambio, experimentalmente [8] la mayoría de los huecos desaparece con el recocido térmico a 1173 K. Esta discrepancia se debe posiblemente al tamaño chico de la celda utilizada en nuestra simulación y a las condiciones periódicas de contorno, que no permiten una relajación completa del sistema.

	δ (g/cm^3)	δ (átomos/ \AA^3)
sustrato Si	2.33	0.05
9C	2.48	0.057
16C	2.56	0.062
29C	2.00	0.051
53C	1.58	0.045
53C(recocido)	1.66	0.047

Tabla 5.1: Densidad másica y numérica para sistemas con diferente cantidad de carbonos depositados.

En las Figs. 5.7 y 5.8 se muestra la función de distribución radial $g(r)$ para los casos con 29 y 53 C respectivamente, sin considerar las tres capas fijas del sustrato. En ambos casos se observa un pico alrededor de 2.1\AA en la $g(r)$ de C-Si, correspondiente a la distancia entre

primeros vecinos de la estructura zincblenda de SiC. No aparece un pico de primeros vecinos C-C y en cambio persiste el pico de primeros vecinos Si-Si de la estructura diamante. La poca estructura en las $g(r)$ más allá de primeros vecinos indica ausencia de orden de largo alcance, una característica que diferencia los amorfos de las estructuras cristalinas. Sin embargo, en los amorfos binarios como a-GaAs y a-SiC se presenta otro tipo de orden de corto alcance, llamado orden químico, por el cual un dado tipo de átomo prefiere tener como primer vecino a un átomo del otro tipo. Ésto se debe principalmente a dos factores [9]: que es más favorable energéticamente tener más enlaces heteronucleares (Si-C) que los homonucleares (C-C, Si-Si) y que el ordenamiento alternado de dos tipos de átomos de diferente tamaño disminuye la tensión del sistema. En nuestros resultados el orden químico parece perfecto. En efecto, si se define un parámetro del orden χ [9]:

$$\chi = n_{CC}/n_{CSi} \quad (5.1)$$

razón de los números de coordinación promedio de un átomo de C con otro de C o de Si, se puede ver en la Tabla 5.2 que resulta $\chi = 0$. Esta propiedad del a-SiC depende fuertemente del proceso de fabricación del amorfo, o del método empleado en la simulación numérica. Por ejemplo, Tersoff [9] y Finocchi et al [10], que simularon a-SiC por enfriamiento rápido del líquido, obtuvieron valores de $\chi = 0.5$ y 0.9 respectivamente. Pero otros autores [11] y también evidencias experimentales [12] indican que el orden químico es casi perfecto. En la Tabla 5.2 se ve también que la coordinación promedio de los carbonos es cercana a 3, considerando como distancia de corte para primeros vecinos 2.45\AA . Esto no es evidencia de coordinación sp^2 sino de falta de vecinos, ya que los carbonos están cercanos a la superficie o a los huecos. Las frecuencias porcentuales de las diferentes coordinaciones de C se muestran en la Tabla 5.3. Estudiando la distribución de los ángulos Si-C-Si para los C con tres primeros vecinos (Fig. 5.9), que muestra un máximo alrededor del ángulo tetraédrico, se puede deducir que los C tienden a formar enlaces sp^3 con los Si y que la mayoría de ellos tiene un enlace no saturado. Efectivamente en las Figs. 5.5 y 5.6 se ven muchos C ubicados en los bordes de los huecos. De la coordinación promedio de los átomos de Si (con distancias de corte 3.0 y 2.45\AA para Si y C respectivamente) se ve que los C tienden a incorporarse en los intersticios de la matriz de Si, modificando sólo ligeramente las distancias Si-Si originales.

	C(Si)	C(C)	Si(C)	Si(Si)
9C	2.4	0.0	0.3	4.3
16C	2.8	0.0	0.6	4.9
29C	2.6	0.0	1.7	4.0
53C	3.0	0.0	3.6	3.4
53C(recocido)	3.1	0.0	3.6	3.3

Tabla 5.2: Coordinación promedio para sistemas con diferente número de átomos de C incorporados. C(Si) indica el número de primeros vecinos Si que tiene en promedio un átomo de C.

	9C	16C	29C	53C
2	44.4	37.5	27.6	13.2
3	55.6	18.8	51.8	54.7
4	0.0	37.5	17.2	20.8
5	0.0	6.3	3.4	9.4
6	0.0	0.0	0.0	1.9

Tabla 5.3: Frecuencia porcentual del número de vecinos Si que tiene un átomo de C en los diferentes sistemas, para una distancia de corte de 2.45Å.

En la Fig. 5.10 se muestra la densidad de estados electrónicos del sistema con 53C depositados, que resulta ser semiconductor con un pequeño gap, menor que 0.2 eV. Esto concuerda en líneas generales con los resultados experimentales [13] y con los de una simulación previa del a-SiC, obtenido a partir del enfriamiento del líquido [10]. La mayor diferencia entre nuestro resultado y este último cálculo es el pico pronunciado que obtenemos en los primeros niveles no ocupados, que se compone en un 73% de contribuciones de los C. Obviamente, este pico se debe a las ligaduras no saturadas de los C que están en la superficie o en los bordes de los huecos.

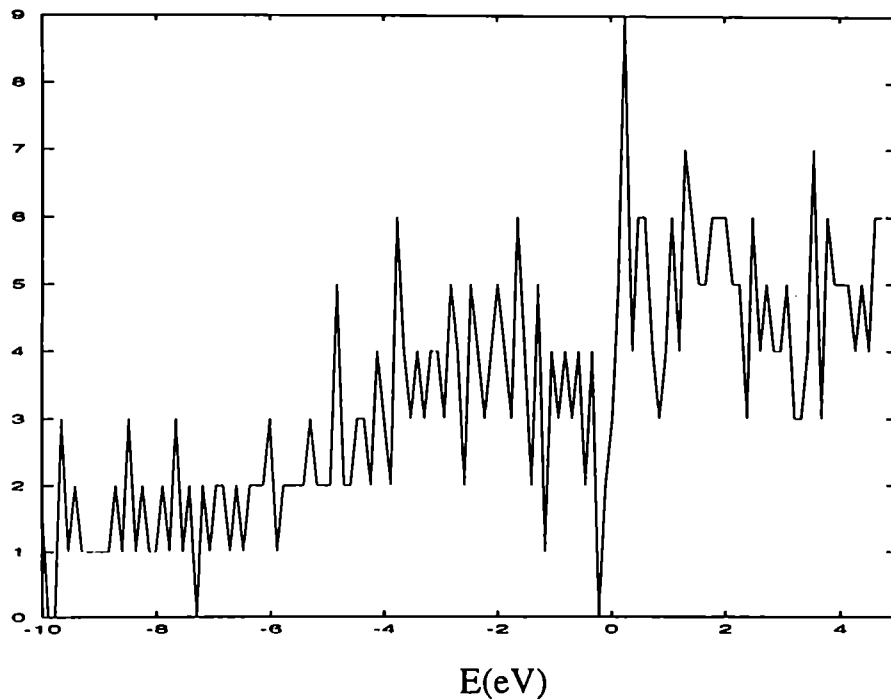


Figura 5.10: Densidad de estados electrónicos para el caso con 53 C depositados.

5.4 Conclusiones

En este capítulo se ha desarrollado un método para simular por dinámica molecular el proceso experimental de depósito de C sobre Si(001) con la formación de una interfaz mixta amorfa (a-SiC). Las características principales del a-SiC formado, con concentraciones de C que llegan hasta $Si_{0.46}C_{0.54}$, son:

- los C se ubican como intersticiales en la matriz de Si.
- los enlaces heteronucleares Si-C son favorecidos, tanto que el orden químico es casi tan perfecto como en una estructura cristalina.
- los ángulos Si-C-Si son mayoritariamente tetraédricos

- la coordinación promedio de cada carbono es 3
- se forman huecos en la región cercana a las capas fijas de Si, cuyo tamaño y estabilidad seguramente depende del tamaño de la celda unidad
- los carbonos se ubican en los bordes de los huecos
- el a-SiC es semiconductor con un gap menor que 0.2 eV

Referencias

- [1] Ver por ejemplo D.R. McKenzie, Rep.Prog.Phys. **59**, 1611 (1996);
H. P. Kaukonen, y R. M. Nieminen, Phys. Rev. Lett. **68**, 620 (1992)
- [2] R.G. Pregliasco, G. Zampieri, H. Huck, E.B. Halac, M.A.R. de Benyacar y R. Righini, Applied Surf.Sci. **103**, 261 (1996)
- [3] H. Huck, E.B. Halac, C. Oviedo, G. Zampieri, R.G. Pregliasco, E.V. Alonso, M.E. Reinoso y M.A.R. de Benyacar, Applied Surf.Sci. **141**, 141 (1999)
- [4] 'Novel Refractory Semiconductors', edited by D. Emin, T. L. Aselage, y C. Wood, Materials Research Society, Pittsburgh, (1987);
'Amorphous and Crystalline Silicon Carbide and Related Materials', edited by G. L. Harris, y C. Y. Yang, Springer-Verlag, New York, (1989)
- [5] N. A. Marks, Phys. Rev. B **56**, 2441 (1997)
- [6] S. Uhlmann, Th. Fraunheim and Y. Lifshitz, Phys.Rev.Lett **81** 641 (1998)
- [7] F. L. Freire. L. G. Jacobsolin, D. F. Franceschini, y S. S. Camargo. Jr. J. Vac. Sci. Technol. A **18**(5), 2344 (2000)
- [8] M. Reinoso, R. S. Brusa, A. Somoza, W. Deng, G. P. Karwasz, A. Zecca, E. B. Halac, y H. Huck, to be published
- [9] J. Tersoff, Phys. Rev. B **49**, 16349 (1994)
- [10] F. Finocchi, G. Galli, M. Parrinello, y C. M. Bertoni, Phys. Rev. Lett. **68**, 3044 (1992)
- [11] P. C. Kelires, Europhys. Lett. **14**, 1 (1991); Phys. Rev. B **46**, 10048 (1992)

- [12] C. Meneghini, S. Pascarelli, F. Boscherini, S. Mobilio, y F. Evangelisti, *J. Non-Cryst. Solids* **137/138**, 75 (1991);
P. Melinon, P. Kéghélian, A. Perez, M. Boudeulle, B. Champagnon, y J. L. Rousset, *Phys. Rev. B* **58**, 16481 (1998)
- [13] Y. Katayama, K. Usami, y T. Shimada, *Philos. Mag. B* **43**, 283 (1981)

Capítulo 6

Conclusiones Generales

La simulación por dinámica molecular a temperatura finita es una técnica muy útil para la descripción de procesos dinámicos a escala atómica. Complementa la información experimental cuando la precisión de los instrumentos (en tiempo y escala espacial) no provee suficiente detalle sobre los procesos de interés. También amplía los resultados de cálculos de primeros principios, realizados a 0K, ya que algunas propiedades dinámicas y electrónicas pueden ser muy dependientes de la temperatura. Es muy adecuado usar para las interacciones interatómicas el modelo de enlaces fuertes (tight binding) cuando se trata del estudio de semiconductores, ya que la direccionalidad de los enlaces covalentes surge naturalmente del hamiltoniano tight binding, que a la vez provee información sobre las propiedades electrónicas del sistema.

Las conclusiones más destacadas de los problemas ya estudiados, y los temas interesantes para seguir estudiando son los siguientes:

- En el tema de balanceo o flipping de los dímeros en la superficie Si(001): Se estimaron las barreras de energía dinámicas para el movimiento de flipping usando la aproximación de Arrhenius. Se observó que los flippings correlacionados entre dímeros primeros vecinos son importantes hasta temperatura alta. Sería interesante incluir esta correlación en un hamiltoniano tipo Ising bidimensional para estudiar su efecto en competencia con el flipping

independiente de cada dímero. La presencia de una vacancia modifica apreciablemente la frecuencia de flipping de los dímeros vecinos a ella, y esta observación sugiere una interpretación para los resultados experimentales de STM en función de la temperatura.

-En el tema de la difusión de ad-dímeros de Si sobre Si(001), se identificaron varios caminos y los mecanismos más probables. Algunos de ellos concuerdan con los predichos por estudios a 0K, de primeros principios, otros son nuevos y posiblemente no activados a temperaturas muy bajas, como por ejemplo el intercambio de átomos de la superficie con átomos adsorbidos. Los resultados indican que los ad-dímeros son muy estables y que prefieren difundir como una unidad. Para entender mejor los procesos cinéticos que afectan el crecimiento epitaxial sería importante poder estudiar la difusión en presencia de defectos superficiales y escalones.

- En el tema de la formación de capas amorfas por deposición de átomos sobre una superficie Si(001) se concluye que, al igual que diferentes condiciones experimentales de fabricación producen amorfos con diferentes características, las propiedades del sistema formado por simulación también difieren según el método y el modelo de interacción utilizado. En nuestro caso, el a-SiC formado presenta una estructura con huecos que concuerda con lo observado por el procedimiento experimental que intentamos simular. Un futuro trabajo debiera continuar la simulación hasta que se formara a-C sobre la interfaz a-SiC.

Apéndice

Apéndice A

Parámetros de los modelos tight binding

En este apéndice se describen en detalle las expresiones y los parámetros correspondientes a los modelos tight binding I, II, y III mencionados en el capítulo 2 de esta tesis.

A.1 Parámetros del modelo tight binding I para Si

En este modelo [1] la energía se compone de un término atractivo proveniente de los niveles electrónicos del hamiltoniano tight binding, un término repulsivo E_{rep} , la energía cinética de los núcleos T y una constante aditiva por átomo $E_0 = 8.7393204$ eV.

$$E = \sum_j n_{ej} \langle \psi_j | H_{TB} | \psi_j \rangle + E_{rep} + T + E_0 N \quad (\text{A.1})$$

Las integrales de salto, elementos no diagonales del hamiltoniano, tienen la siguiente forma analítica:

$$h_{\alpha}(r_{i,j}) = h_{\alpha}(r_0)(r_0/r_{i,j})^n \exp(n(-(r_{i,j}/r_c)^{n_c} + (r_0/r_c)^{n_c})) \quad (\text{A.2})$$

donde $n = 2$, $r_0 = 2.360352\text{\AA}$ y los demás parámetros están en la Tabla A.1. Las energías del sitio, o elementos diagonales del hamiltoniano, son -5.25 y 1.20 eV para los orbitales s y p respectivamente.

La energía repulsiva tiene también una forma analítica:

$$E_{rep} = \sum_i f(\sum_j \phi(r_{ij})) \quad (\text{A.3})$$

donde f es un polinomio de grado cuatro cuyo argumento $\phi(r_{ij})$ representa un potencial repulsivo entre el par de átomos i y j .

$$f(x) = C_0 + C_1x + C_2x^2 + C_3x^3 + C_4x^4 \quad (\text{A.4})$$

$$\phi(r_{i,j}) = \phi_0(r_0/r_{i,j})^m \exp(m(-(r_{i,j}/r_c)^{m_c} + (r_0/r_c)^{m_c})) \quad (\text{A.5})$$

parámetros del término atractivo (h_α)

α	<i>ss</i> σ	<i>sp</i> σ	<i>pp</i> σ	<i>pp</i> π
$h_\alpha(r_0)$ (eV)	-2.038	1.745	2.750	-1.075
n_c	9.500	8.500	7.500	7.500
r_c (Å)	3.400	3.550	3.700	3.700

parámetros del término repulsivo (ϕ)

ϕ_0 (eV)	1.0000000
m	6.8755000
m_c	13.0170000
r_c (Å)	3.6699500
C_0 (eV)	0.0000000
C_1 (eV)	2.1604385
C_2 (eV)	-0.1384393
$C_3 \times 10^3$ (eV)	5.8398423
$C_4 \times 10^5$ (eV)	-8.0263577

Tabla A.1: Parámetros atractivos (fórmula A.2) y repulsivos (fórmulas A.4 y A.5) correspondientes al modelo tight binding I para Si

A.2 Parámetros del modelo tight binding II para Si

En las Tablas A.2, A.3, A.4, y A.5 figuran los parámetros de las funciones: integral de salto $h(r_{ij})$, interacción repulsiva $\phi(r_{ij})$, función de apantallamiento S_{ij} , distancia interatómica efectiva R_{ij} , y los coeficientes del polinomio de cuarto grado en la energía repulsiva análoga a la Ecuación A.4. Las formas de las funciones $h(r_{ij})$, S_{ij} , y R_{ij} se describen en las ecuaciones A.6, A.7 y A.8. $\phi(r_{ij})$ tiene la misma forma funcional que $h(r_{ij})$ y $\Delta\epsilon$, la energía de sitio para los orbitales *s* y *p* tiene dos términos: uno de la misma forma funcional que $h(r_{ij})$ y el otro es una constante aditiva que depende del orbital: $E_s = -2.92475$ eV y $E_p = 3.85795$ eV [2].

$$h(r_{ij}) = \alpha_1 R_{ij}^{-\alpha_2} \exp(-\alpha_3 R_{ij}^{\alpha_4}) (1 - S_{ij}) \quad (\text{A.6})$$

$$S_{ij} = \tanh(\beta_1 \sum_l \exp(-\beta_2((r_{il} + r_{jl})/r_{ij})^{\beta_3})) \quad (\text{A.7})$$

$$R_{ij} = r_{ij}(1 + \delta_1\Delta + \delta_2\Delta^2 + \delta_3\Delta^3) \quad (\text{A.8})$$

La distancia del corte para las interacciones entre átomos i , y j es de 5.2\AA .

	α_1	α_2	α_3	α_4
<i>ss</i>	-5.997400	0.461200	0.104000	2.300000
<i>sp</i>	3.483400	0.008200	0.114600	1.804200
<i>pp</i>	11.102300	0.798400	0.180000	1.450000
<i>pp</i>	-3.601400	1.340000	0.050000	2.222000
ϕ	126.640000	5.360000	0.764100	0.453600
Δe	0.283000	0.160100	0.050686	2.129300

Tabla A.2: Parámetros para las integrales de salto $h(r_{ij})$ (fórmula A.6), para la interacción repulsiva $\phi(r_{ij})$, y las energías de sitio Δe .

	β_1	β_2	β_3
<i>ss</i>	4.486400	0.121300	6.081700
<i>sp</i>	2.475000	0.121300	6.081700
<i>pp</i>	1.136000	0.121300	6.081700
<i>pp</i>	0.100000	0.121300	6.081700
ϕ	37.000000	0.569950	19.300000
Δe	7.307600	0.079670	7.136400
	2.000000	0.028950	7.962840

Tabla A.3: Parámetros para la función de apantallamiento S_{ij} (fórmula A.7)

	δ_1	δ_2	δ_3
$ss\sigma$	0.089100	0.049400	-0.025200
$sp\sigma$	0.173500	0.049400	-0.025200
$pp\sigma$	0.060900	0.049400	-0.025200
$pp\pi$	0.467100	0.049400	-0.025200
ϕ	0.082661	-0.023572	0.006036
Δc	0.733800	-0.039530	-0.062172

Tabla A.4: Parámetros para la distancia interatómica efectiva R_{ij} (fórmula A.8)

	$C_0(eV)$	C_1	$C_2(eV^{-1})$	$C_3(eV^{-2})$	$C_4(eV^{-3})$
$x > 0.7$	-0.739×10^{-6}	0.96411	0.68061	-0.20893	0.02183
$x < 0.7$	-1.86640	6.38410	-3.38880	0.00000	0.00000

Tabla A.5: Coeficientes del polinomio del término repulsivo $f(x)$ para distintos rangos del argumento.

A.3 Parámetros del modelo tight binding III para C y Si

Para el estudio de sistemas mixtos de C y Si se aproximaron los elementos de matriz tight binding y el término repulsivo por promedios pesados de los correspondientes a los materiales puros (ver Capítulo 2). Estas funciones $h(r_{ij})$, $\phi(r_{ij})$ y E_{rep} para Si son los del modelo I de la primera sección, y para C tienen las mismas formas funcionales [3]. Los parámetros correspondientes a las funciones $h(r_{ij})$ y $\phi(r_{ij})$ están en la Tabla A.6. Para lograr que estas funciones decaigan suavemente a cero en la distancia de corte (2.6.4) se continúan como polinomios de tercer grado P_h y P_ϕ a partir de una distancia de empalme r_1 . Los coeficientes de esos polinomios se detallan en la Tabla A.7, donde también figuran los coeficientes del polinomio equivalente a la expresión A.4 para interacciones entre carbonos.

n	n_c	$r_c(\text{\AA})$	$r_0(\text{\AA})$	$r_1(\text{\AA})$	
2.0	6.5	2.18	1.536329	2.45	
$\phi_0(\text{eV})$	m	m_c	$r_c(\text{\AA})$	$r_0(\text{\AA})$	$r_1(\text{\AA})$
8.18555	3.30304	8.6655	2.1052	1.64	2.57

Tabla A.6: Parámetros de las funciones $h(r_{ij})$ y $\phi(r_{ij})$. $h_\alpha(r_0)$ es -5.0, 4.7, 5.5, y -1.55 eV para $\alpha = ss\sigma, sp\sigma, pp\sigma$ y $pp\pi$ respectivamente.

	P_h	P_ϕ	f(x)
$C_1(\text{eV})$	$6.7392620074314 \times 10^{-3}$	$2.2504290109 \times 10^{-8}$	-2.5909765118191
$C_2(\text{eV})$	$-8.18853595179 \times 10^{-2}$	$-1.4408640561 \times 10^{-6}$	0.5721151498619
$C_3(\text{eV})$	0.1932365259144	$2.1043303374 \times 10^{-5}$	$-1.7896349903996 \times 10^{-3}$
$C_4(\text{eV})$	0.3542874332380	$6.6024390226 \times 10^{-5}$	$2.3539221516757 \times 10^{-5}$
$C_5(\text{eV})$			$-1.24251169551587 \times 10^{-7}$

Tabla A.7: Coeficientes de los polinomios P_h y P_ϕ , continuación de las funciones $h(r_{ij})$ y $\phi(r_{ij})$, y del funcional del término repulsivo f(x).

Referencias

- [1] I. Kwon, R. Biswas, C.Z. Wang, K.M. Ho y C.M. Soukoulis, *Phys.Rev.B* **49**, 7242 (1994)
- [2] C. Z. Wang, B. C. Pan y K. M. Ho, *J. Phys. Condens. Matter* **11**, 2043 (1999).
- [3] C.H. Xu, C.Z. Wang, C.T. Chan y K.M. Ho, *J.Phys.:Condensed Matter* **4**, 6047 (1992)

Lista de Publicaciones:

Publicaciones relacionadas con la tesis:

'Tight Binding Molecular Dynamics Study of amorphous carbon deposits over silicon surfaces' Chu Chun Fu and M. Weissmann, Physical Review B, v60, 2762, (1999)

'Finite Temperature simulation of ad-dimer diffusion between dimer row and trough on Si(001)', Chu-Chun Fu, M. Weissmann, and A. Saúl, Applied Surface Sciences, (aceptado para la publicacion 2001)

'Femtosecond structural dynamics of the prototypical Si(100) surface', G. Le Lay, Chu-Chun Fu, M. Weissmann, and A. Saúl; Scientific Case of the X-ray Free Electron Laser (XFEL) at DESY, Hamburg. (2000)

'Diffusion pathways for Si ad-dimers on Si(001): A high temperature molecular dynamics study' Chu Chun Fu, M. Weissmann and A. Saúl. (aceptado para publicar en Surface Science 2001)

'Molecular Dynamics study of dimer flipping on clean and defective Si(001) surfaces', Chu-Chun Fu, M. Weissmann, and A. Saúl, (enviado para publicar en Surface Science 2001)

Publicacion no relacionada con la tesis:

Ab initio electronic and structural study of neutral and charged silicon multi-substituted fullerenes' Chu Chun Fu, M. Weissmann, M. Machado, and P. Ordejón, Physical Review B, v63, 5411 (2001)



INFORME SOBRE EL TRABAJO DE TESIS DOCTORAL DE CHU-CHUN FU

La licenciada Chu-Chun Fu ha trabajado bajo mi supervision desde enero de 1997, con una beca otorgada por la Comision Nacional de Energia Atomica. El tema de trabajo fue sugerido por un grupo experimental del Departamento de Fisica de dicha institucion, que produce recubrimientos de carbono amorfo muy duros mediante un implantador de iones. Las características de estos films y las razones de su dureza no se conocen y por ese motivo interesa simular su crecimiento a través de un algoritmo computacional y estudiar como dependen sus propiedades de las condiciones de crecimiento.

Como todos sabemos, los problemas físicos deben simplificarse mucho para poder ser tratados teóricamente o simulados numéricamente. En este caso particular, el proceso de simplificación nos llevo a estudiar con detalle las características de la superficie (001) de silicio y nos puso en contacto con varios otros problemas conexos, muy interesantes, de las superficies de semiconductores.

La metodología elegida para este estudio fue la dinámica molecular tight-binding, que es menos costosa que la totalmente ab-initio de Car y Parrinello pero sin embargo contiene los elementos indispensables de la mecánica cuántica. Los códigos fueron totalmente desarrollados por la tesista, usando para los elementos de matriz del hamiltoniano aproximaciones que existen en la literatura. En el caso con elementos de matriz dependientes del entorno esto implicó un trabajo realmente grande. En el caso de sistemas mixtos de Si y C hubo que desarrollar una manera adecuada de promediar los parámetros de los materiales puros.

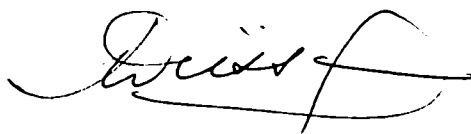
La simulación del depósito de átomos de carbono sobre una superficie de Si(001), dejando que el sistema se equilibre después de cada uno, se hizo en la supercomputadora SUN (fenix) de la CNEA, y llevo muchos meses de cálculo. Cada paso de la dinámica molecular implica la diagonalización de una matriz de entre 300x300 y 500x500 y el equilibrio se obtiene después de varios miles de pasos. Un primer conjunto de resultados ha sido publicado en Phys.Rev.B y los resultados más recientes están todavía en proceso de elaboración, dada la gran cantidad de información, tanto estructural como electrónica, que hay en ellos.

Mientras el anterior experimento numérico se realizaba, comenzamos el estudio de la difusión sobre la superficie (001) de silicio. Este trabajo surgió de un convenio de cooperación con el laboratorio de crecimiento de cristales semiconductores del CNRS, Francia, donde trabaja el Dr. Andres Saul. La primera pregunta que nos formularon los experimentales fue si los dímeros adsorbidos difunden como una unidad o si previamente se disocian. El crecimiento capa por capa del cristal de silicio depende de este efecto y es fundamental para sus aplicaciones tecnológicas. Este estudio se hizo en parte con las computadoras del laboratorio francés, pero fue notablemente mejorado con la incorporación de la supercomputadora ClementinaII. Ha dado lugar a dos publicaciones, en Surface Science y en Applied Surface Science de 2001.

Otra pregunta relacionada con el movimiento de los átomos sobre la superficie (001) de silicio se refiere al movimiento de balanceo que realizan los dímeros producidos por la reconstrucción de esa superficie. Un resultado que parecía ya bien establecido sobre esa reconstrucción fue refutado en experimentos japoneses muy recientes

de microcopia de efecto tunel. Por ese motivo, aprovechando toda la infraestructura ya desarrollada, estudiamos ese movimiento en funcion de la temperatura y acabamos de enviar un nuevo trabajo para su publicacion. El laboratorio frances esta tratando de contrastar nuestros resultados con medidas de rayos X con laser de electrones libres (FEL).

A mi juicio todos estos trabajos son originales y de excelente nivel. Han iniciado una linea de trabajo nueva para nuestro laboratorio (y segun creo para el pais) que espero podamos continuar en el futuro.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Weissmann', with a stylized, flowing script.

Dra. Mariana Weissmann

Agradecimientos

Quiero agradecer especialmente a la Dra. Mariana Weissmann y al Dr. Andrés Saúl por el tiempo, ayuda y dedicación que me han brindado durante estos años de mi aprendizaje en el trabajo de investigación.

También al Departamento de Física de la Comisión Nacional de Energía Atómica por la beca doctoral y las facilidades de cálculo que permitieron la realización de esta tesis.

A CONICET Argentina y CNRS France (Centre National de la Recherche Scientifique) por su apoyo financiero que me permitieron realizar varios viajes a Marseille, France y lograr colaboraciones e interacciones teórico-experimentales.

A los Dres. Hernán Bonadeo, Enrique Burgos, Pablo Ordejón, Rubén Weht, Ana María Llois, Mary Benyacar, Beatriz Halac, Javier Guevara por los valiosos consejos que me ayudaron a entender diferentes problemas de física.

A los experimentales franceses Dr. Jean-Jacques Metois, y Guy Le Lay por las sugerencias de temas interesantes para estudiar, y al Dr. Cristophe Bichara por la revisión cuidadosa de los trabajos antes de su publicación.

A los compañeros del grupo Andrea, Julián, y Verónica, también a Claudio y David con quienes comparto la misma oficina.

A mis padres, hermanos, y mis abuelos por su apoyo en todos los aspectos de mi vida.