

ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE COMPLEJOS ATOMICOS EN SEMICONDUCTORES DEL GRUPO IV MEDIANTE EL MODELO DE KEATING ANARMONICO

M.A. MROGINSKI⁽¹⁾; R.A. CASALI⁽¹⁾ y M.A. CARAVACA⁽²⁾

RESUMEN: Se presenta un estudio de energías de configuración de pequeños clusters de átomos de C, Ge y Sn en Si para posiciones sustitucionales, mediante el modelo de Keating anarmónico. Los resultados muestran en general tendencia a la nucleación excepto C_x en Si y una posible formación de estructuras complejas de 4 átomos en $Si_{158-x}Ge_x$.

INTRODUCCIÓN

Mediante el desarrollo de la técnica denominada "molecular beam epitaxy", es posible construir capas de semiconductores de espesor y estequiometría controlados, lo cual permite el desarrollo de nuevos y eficientes dispositivos opto-electrónicos, como los transistores de alta frecuencia (90 GHz) y dispositivos de pozos cuánticos, como los diodos láser. Estas capas normalmente están constituidas por aleaciones binarias y ternarias construidas a partir de átomos de los grupos II, III, IV, V y VI. Debido a las variaciones de las propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas de los materiales constituyentes con la estequiometría, es sumamente interesante ver la posibilidad de "diseñar" aleaciones que satisfagan determinadas condiciones, como por ejemplo ajustarlas para que en la interfase de las hetero-estructuras no aparezcan defectos de red (lugares de recombinaciones de los pares electrón-hueco), que disminuyen la eficiencia del dispositivo o estudiar la tendencia a segregación de átomos que forman la aleación. En este sentido es de sumo interés el desarrollo de modelos microscópicos simples, que permitan un estudio flexible del problema, dando criterios que al menos ayuden a interpretar y solucionar problemas de índole estructural.

En este trabajo, y mediante la técnica de clusters con 159 átomos, se ha empleado el método de Keating en el estudio de las configuraciones locales de menor energía en cristales de Si, con estructura diamante al introducir en el seno de los mismos impurezas del tipo IV caracterizadas por los átomos A y B y que forman complejos a primeros (NN) y segundos vecinos (NNN) donde A, B = C, Si, Ge, Sn. En base a la minimización de las fuerzas sobre cada átomo del cluster y del estudio de la energías de enlace (química) y de deformación (strain), se investigan, las configuraciones microscópicas más probables para un cierto número de complejos de impurezas.

- (1) Depto. de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste (UNNE). Av Libertad 5470 (3400) Corrientes - Argentina - E-mail: rac@exa.unne.edu.ar
- (2) Depto. Físico-Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Nordeste (UNNE). Las Heras 727 - 3500 Resistencia- Argentina

Descripción del modelo Teórico

El método de Keating, es un método semi-empírico clásico, ideado en 1966 (Keating, 1966), y posteriormente perfeccionado, habiendo sido ampliamente usado en el estudio (a partir de unos pocos parámetros) de propiedades estructurales y dinámica de red (Born y Huang, 1954 y Brüesch, 1982) de cristales con estructura diamante (Di) y zincblenda (ZB). Dada su naturaleza clásica, éste método requiere de poco esfuerzo computacional, lo que permite el estudio de sistemas con un número relativamente grande de átomos. Recientemente, ha sido mejorado, renormalizando las constantes de "stretching" y "bending" de los enlaces con la distancia interatómica (Rücker y Methfessel, 1995). De esta manera, ha sido posible reproducir con éxito las propiedades estructurales del bulk en función de volumen de compuestos Di y ZB. Esta re-parametrización y la acumulación de datos provenientes de espectroscopias ópticas y de Rayos X, ha permitido la caracterización de fases binarias y ternarias de Si con C y Ge (Rücker *et al.*, 1994). Mediante esta aproximación se han atacado problemas como ser el estudio de aleaciones y propiedades de crecimiento de capas de heterojunturas de Si_{1-x}C depositadas sobre Si(001) mediante el método "molecular beam epitaxy" (Rücker *et al.*, 1994). A este modelo, ideado por Rücker y Methfessel (RM), lo denominamos *modelo anarmónico de Keating* (MAK). Según el mismo, la energía elástica del cristal se obtiene expandiéndola en función de los pequeños desplazamientos atómicos relativos a los correspondientes sitios de la red del cristal perfecto. Los coeficientes del desarrollo constituyen las constantes de fuerza, cuyos valores se ajustan a partir de datos experimentales.

Entonces, la expresión de la energía elástica con la corrección de Rücker y Methfessel es la siguiente:

$$E = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^4 \left\{ \frac{3}{16|\mathbf{R}_i^0 - \mathbf{R}_j^0|^2} \alpha_j \left[|\mathbf{R}_i^0 - \mathbf{R}_j^0|^2 - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|^2 \right]^2 + \sum_k \frac{3}{16|\mathbf{R}_i^0 - \mathbf{R}_j^0||\mathbf{R}_i^0 - \mathbf{R}_k^0|} \beta_{jk}^i \left[|\mathbf{R}_i^0 - \mathbf{R}_j^0||\mathbf{R}_i^0 - \mathbf{R}_k^0| - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j||\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_k| \right]^2 \right\} \quad (1)$$

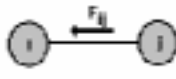
$$\text{con: } \alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 \left(\frac{|\mathbf{R}_i^0 - \mathbf{R}_j^0|}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \right)^4 \quad (2)$$

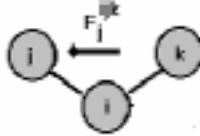
$$\beta_{ijk} = \beta_{ijk}^0 \left(\frac{|\mathbf{R}_i^0 - \mathbf{R}_j^0|}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \right)^{7/2} \left(\frac{|\mathbf{R}_i^0 - \mathbf{R}_k^0|}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_k|} \right)^{7/2} \quad (3)$$

donde \mathbf{R}_i^0 son las posiciones de equilibrio de los átomos, \mathbf{R}_i representan las posiciones de los átomos desplazados y $r_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$; las α_j^i y las β_{jk}^i constituyen respectivamente los llamados parámetros de *bond-stretching* (interacción de dos cuerpos) y *bond-bending* (interacción de tres cuerpos). La corrección de RM consiste en la re-normalización de dichos parámetros *stretching* y *bending* con la inversa de las distancias interatómicas, siguiendo una ley de potencia 4 para α_j^i y 3.5 para β_{jk}^i , según se muestra en las ecuaciones (2) y (3). Estos parámetros son ajustados para que el modelo describa correctamente las propiedades elásticas no lineales (o anarmónicas) del sólido, que no estaban descritas en el modelo original (lineal) de Keating en el cual $\alpha_j^i = \alpha_{ij}^0$ y $\beta_{jk}^i = \beta_{ijk}^0$. El modelo de Keating no sólo es útil en el estudio de las relajaciones radiales experimentadas por sistemas cristalinos con estructura diamante y zinc blenda al introducir impurezas sustitucionales en sistemas homo-polares (Scheffler y Dabrowski, 1988) y hetero-polares (Berding, M. van Schilfgaarde y A. Sher, 1994) sino que también permite, mediante cálculos que involucran las fuerzas, estudiar relajaciones de menor simetría en sistemas con un número mayor de impurezas. De esta manera se lograría identificar configuraciones de equilibrio de sistemas con impurezas. Para tal fin se desarrollaron subrutinas destinadas al cálculo de fuerzas elásticas sobre cada uno de los átomos del cluster. Estas subrutinas se incorporaron en códigos para el cálculo de energía ya existente y usados previamente (Casali y Mroginski, 1997).

Mediante el cálculo de las fuerzas en cada átomo del cluster, se realizó, en cada paso iterativo, un conjunto de desplazamientos controlados $\Delta \mathbf{u}_i = (1/k) \mathbf{F}_i$ en cada átomo i , que lleva gradualmente al sistema a estados de menor energía. De esta manera, el sistema se va relajando después de cada paso iterativo y finalmente se llega al estado de equilibrio del sistema, donde $\delta E = 0$ y $\mathbf{F}_i = 0$.

Las expresiones de las fuerzas de *stretching* y de *bending* según el modelo son las siguientes:

$$\mathbf{F}_{ij} = \frac{\alpha_{ij}^0}{a_0^2} \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^4 \left(r_{ij}^2 - d_{ij}^2 \right) \left(4 - 4 \frac{r_{ij}^2 - d_{ij}^2}{r_{ij}^2} \right) \mathbf{r}_{ij} \quad (4)$$


$$\mathbf{F}_j^{ijk} = \frac{2\beta_{ijk}\omega}{a_0^2} \left\{ 2\mathbf{r}_{ij} - \frac{7\omega}{2r_{ik}^2} \mathbf{r}_{ik} \right\} \quad (5)$$


$$\text{con } \omega = \mathbf{r}_{ik} \mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}_{ik}^0 \mathbf{r}_{ij}^0 \text{ y } d_{ij} = \left| \mathbf{R}_i^0 - \mathbf{R}_j^0 \right|$$

La primera expresión constituye la Fuerza de *Stretching* sobre el átomo *i* debido al átomo *j*, mientras que la segunda representa la fuerza de *Bending* sobre el átomo *j* cuando el átomo *i* está ubicado en el centro y el átomo *k* en el otro extremo.

Las variaciones de energía debido al cambio del entorno químico de una impureza, es medida en función de sus vecinos. Teniendo en cuenta que en cada caso el número de vecinos es cuatro, para calcular el cambio de energía química total E_{chem} introducida por *N* (número de defectos), es necesario contar los cambios parciales introducidos por cada enlace, donde se tiene en cuenta cada impureza y sus primeros vecinos. Los cambios debido a segundos vecinos no son tenidos en cuenta en esta aproximación. Así E_{chem} está dada por:

$$E_{\text{chem}} = \frac{1}{4} N_{AB} \sum_{A,B} \Delta E_{\text{chem}}[AB] \quad (6)$$

donde N_{AB} es el número de enlaces del tipo A-B, $\Delta E_{\text{chem}}[AB] = E[AB] - E[A] - E[B]$ es la energía de enlace del sistema A-B, $E[AB]$ corresponde a la energía total por átomo de la fase zincblenda formada con los átomos A, B mientras que $E[A]$, $E[B]$ se refieren a las energías totales por átomo correspondientes a los cristales puros A y B, respectivamente. Se supone entonces que la contribución química es transferible a otros entornos distintos al bulk, como es el caso de defectos y complejos. Finalmente, la energía total, mostrada en las figuras 1-3 tiene la forma: $E_{\text{tot}} = E_{\text{strain}} + E_{\text{chem}}$ donde E_{strain} corresponde a la energía elástica anteriormente mencionada.

Los cálculos se realizaron con racimos de 159 átomos, con el fin de reducir al mínimo, la dispersión en los resultados (energía, y desplazamiento de los átomos) debido a la falta de simetría en algunos sistemas estudiados. Es-

tos racimos (clusters) se generan fijando la posición de un átomo central, y agregando capas sucesivas de átomos en posiciones correspondientes a la del cristal de Si perfecto, estructura diamante, hasta completar los 159 átomos. Las condiciones de contorno se establecen de tal manera de mantener "congelados" los átomos de la periferia.

Se introdujeron átomos de C, Sn y Ge (todos del grupo IV y por consiguiente isovalentes con el Si) en distintas cantidades como impurezas sustitucionales en la red de Si y se estudió la interacción entre los mismos y con los átomos del "bulk" (ver Figs. 1-3).

Los parámetros de fuerza empleados en los cálculos fueron en algunos casos, directamente extraídos de la tabla IV del artículo de Rücker y Methfessel (1995), y en otros, promediados a partir de valores de dicha tabla. En particular los parámetros promediados fueron los parámetros de "bending" antisimétricos como por ejemplo el β_{SiSiC} o el β_{SiSnC} . Se cree que esta aproximación es suficiente para describir el sistema cualitativamente. Para poder obtener resultados más precisos sería necesario estimar cada uno de estos parámetros de fuerza a través de métodos ab-initio, lo cual está fuera del propósito del presente trabajo.

RESULTADOS

En este trabajo se han estudiado relajaciones de baja simetría en redes cristalinas de Si con estructura diamante al implantar en la misma impurezas del grupo IV en distintas cantidades y proporciones. A partir de una relajación de las fuerzas en cada átomo, se han determinado las configuraciones de mínima energía elástica de la red, y a partir de las variaciones de energías elásticas y químicas se ha podido estudiar la estabilidad de diferentes estructuras de micro-clusters formados a partir de impurezas del grupo IV en el seno del cristal.

Algunos de los resultados obtenidos se muestran en las Figs. 1-3 donde se grafican las variaciones de la energía totales, química y elástica, experimentadas por el sistema al relajarse según las distintas configuraciones.

Se ha encontrado que las impurezas formadas por átomos cuyos tamaños exceden a los correspondientes a los átomos del "bulk", tienden a agruparse de a dos, tres, cuatro y cinco átomos de impureza en posiciones de primeros vecinos. Una apreciable pérdida de energía por átomo dopante ocurre cuando los átomos de impureza son colocados a segundos vecinos. Este es el caso del Sn o el Ge en la red de Si (Fig. 1). En cambio, aquellas impurezas cuyas dimensiones son muy inferiores a las de los átomos que conforman el cristal tienden a dispersarse en el mismo. Esta

propiedad se manifiesta claramente al estudiar las variaciones de energía experimentadas por la red de Si al introducir átomos de C, lo cual es experimentalmente verificable por la baja solubilidad del C en Si (del orden de 10^{17} at. de C/cm³). En la Fig. 2 se verifica que la incorporación de átomos de C incrementa la energía de la red progresivamente, verificándose que dichos dopantes tratan de mantenerse separados al menos a una distancia de segundos vecinos. Este comportamiento se debe al gran incremento de energía elástica debido a la deformación de la red inducida por el pequeño átomo de C. Esto se alivia cuando se agrega Ge al Si dopado con C, donde la concentración de Ge, es mayor que la de carbono, los átomos de C tenderían a segregar, hallándose en principio una configuración óptima correspondiente a una micro-estructura en la cual se ubica un Si en el centro con 3 C y un Ge en posición primeros vecinos al Si central. Esta configuración se aplicaría a la aleaciones $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_y\text{C}_x$ (aquí $y=0.006$, $x=0.006-0.020$) de gran interés por su aplicación a la microelectrónica en dispositivos MOSFET ($x=0.11, y=0.012$) de muy alta frecuencia de corte (del orden de 140 GHz aproximadamente). Si bien para uso en microelectrónica, las concentraciones de C son menores a las de Ge, en nuestro estudio se prueba que un exceso de C con respecto al Ge llevaría a la formación de micro-clusters de 4 átomos, $\text{C}_3\text{-Ge}$.

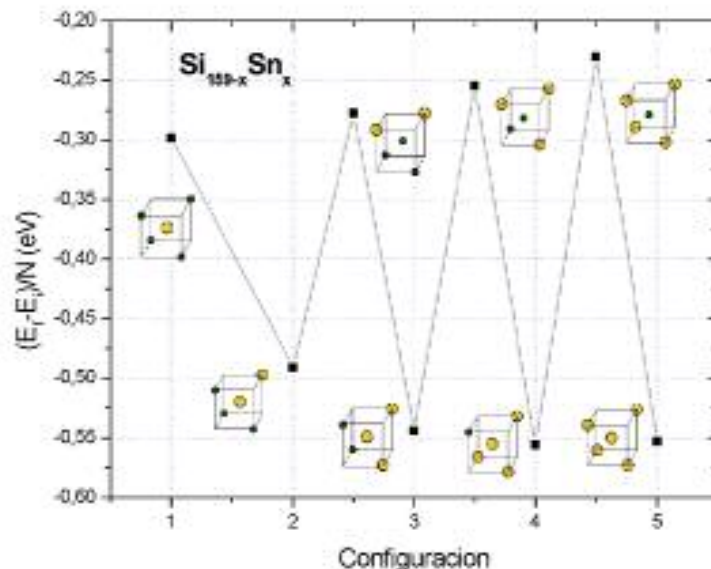


Fig. 1: Variación de la energía total (por átomo de impureza) del cluster de Si con impurezas de Sn en sitios sustitucionales, al relajarse la red. N representa el número de impurezas de Sn.

Las impurezas de Sn están representadas aquí por las esferas de mayor diámetro.

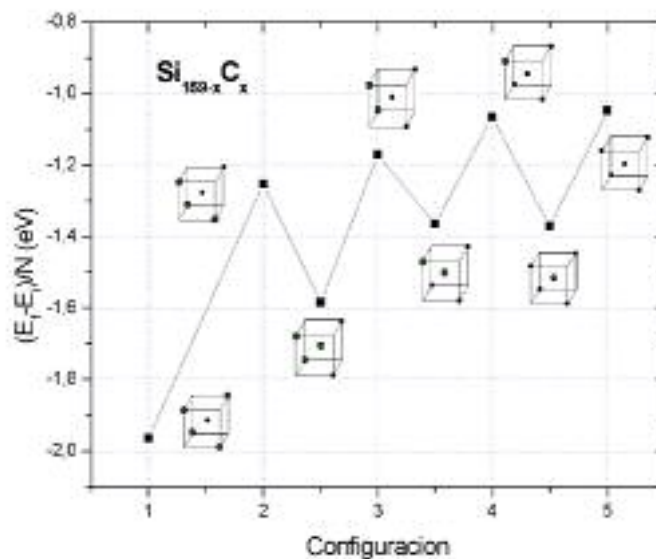


Fig. 2: Variación de la energía total (por átomo de impureza) del "cluster" de Si con impurezas de C en sitios sustitucionales, al relajarse la red. N representa el número de impurezas de C. Los átomos de C son representados por las esferas de menor diámetro.

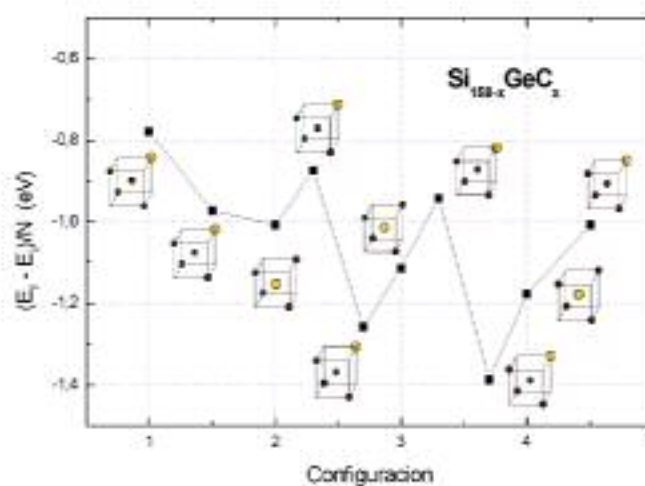


Fig. 3: Variación de la energía total (por átomo de impureza) del cluster de Si con impurezas de C y Ge formando complejos, en

sitios sustitucionales, al relajarse la red. N representa el número total de impurezas de C y Ge. Los átomos de C están representados por esferas marrones (diámetro intermedio) y las de Ge por esferas amarillas (diámetro mayor). Las esferas verdes representan al Si (diámetro menor).

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

En este trabajo se ha hecho un estudio de las propiedades de segregación de átomos dopantes de C, Ge y Sn en silicio, reduciéndose a el estudio de pequeños grupos de átomos colocados a distancias de primero y segundos vecinos. Este problema aumentaría apreciablemente su complejidad debido al gran número de posibilidades que se tendría por ejemplo, si se propone estudiar la interacción de los dopantes colocándolos a una distancia mayor, así como aumentando el número de dichos dopantes así como el tamaño del cluster. Sin embargo, parece ser muy conveniente la utilización de este modelo en la investigación de propiedades mecánicas y vibracionales de sistemas con gran número de átomos, como aleaciones. Este estudio puede ser inmediatamente extendido a aleaciones bi, tri y cuaternarias, en búsqueda de sistemas s que satisfagan las necesidades estructurales (constantes de red, propiedades elásticas) mencionadas en la introducción. Se debe destacar que el modelo de Keating se refiere a átomos con simetría tetraédrica, todas las posiciones atómicas aquí estudiadas son sustitucionales. Si los átomos se ubican en otras posiciones como las intersticiales ó en casos de incorporar átomos de otras columnas de la tabla periódica, debería modificarse (usando información proveniente de cálculos ab-initio) el modelo de Keating de tal manera de incorporar los efectos de tamaño, carga y la ley que regula el cambio de energía con el tipo de enlace con átomos primeros vecinos. Obviamente el modelo acrecentará su dificultad, pero como recompensa podrían estudiarse las propiedades mecánicas de sistemas complejos y aleaciones semiconductoras, aisladoras formadas por un número de átomos del orden del millar o más.

BIBLIOGRAFÍA

- BERDING, M.A.; M. VAN SCHILFGAARDE and A. Sher, 1994. *Phys. Rev. B* 15, 50, 1519.
- BORN, M. and K. HUANG, 1954. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford Univ. Press, New York.
- CASALI, R.A. y M.A. MROGINSKI, 1997. *Anales AFA*, 9, 156.
- KEATING, P.N., 1966. *Phys. Rev.*, 145, 637.
- P. BRÜESCH, 1982. *Phonons: Theory and Experiments I*. Springer Series en Solid State Science, Vol.34.
- RÜCKER, H. et al., 1994. *Phys. Rev. Letters*, 72, 3578.

RÜCKER, H. et al., 1994. Superlattices and Microstructures, 16, 121.

RÜCKER, H. and M. METHFESSEL, 1995. Phys. Rev. B 15, 52, 11059.

SHEFFLER, M. and J. DABROWSKI, 1988. Philosophical Magazine A. 58, Nro 1.

Recibido/Received/: 10-Jun-03

Aceptado/Accepted/: 07-Oct-03