



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Física

**Modelado de SiGe mediante potenciales empíricos**

***Autor:***

*Luis Martín Encinar*

***Tutor/es:***

*Dra. Lourdes Pelaz Montes*

*Dr. Iván Santos Tejido*

*Valladolid, 24 de julio de 2018*



*Dedicado a mis Abuelos*



## Resumen

El objetivo de este trabajo es valorar la adecuación de diversos potenciales empíricos para modelar la aleación de silicio y germanio (SiGe), debido a su empleo en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Las simulaciones se ejecutarán con el software de simulación paralelo LAMMPS, que es un código empleado para modelar sistemas de partículas a escala atómica.

En el desarrollo de nuestra investigación, lo primero será hacer un estudio recopilatorio de los diversos potenciales que nos ofrecen una descripción adecuada para Si y Ge con estructura tipo diamante. Posteriormente determinaremos distintas propiedades fundamentales como el parámetro de red, energía cohesiva, temperatura de fusión, constantes elásticas y ciertas propiedades elásticas (radio de Poisson y los módulos de compresibilidad y cizalladura) para las distintas parametrizaciones encontradas.

Tras este proceso de caracterización del Si y el Ge, seleccionamos los potenciales que mejores resultados aportan en comparación a los valores experimentales.

Finalmente se estudia el comportamiento de las distintas superficies tecnológicamente importantes para Si, Ge y SiGe, semiconductor al que está orientado este TFG, para valorar los resultados y su posterior viabilidad.



## Abstract

The aim of this work is to rate the adequacy of various empirical potentials for modeling the silicon and germanium alloy (SiGe), due to its use in the manufacture of optoelectronic devices. The simulations are executed with LAMMPS, which is a code used for atomic-scale particle systems simulations.

In the development of our research, the first thing is to do a research of the various potentials that offer us a right description for Si and Ge for diamond structure. Then, we determine the fundamental properties such as lattice parameter, cohesive energy, melting temperature, elastic constants and certain elastic properties (Poisson's ratio, shear's modulus and bulk's modulus) for the different parameterizations found.

After this process of characterization of Si and Ge, we select the potentials that provide us the best results compared with the experimental results.

Finally, the behavior of the different technologically important surfaces for Si, Ge and SiGe is studied to evaluate the results and their subsequent viability.



# Índice general

Lista de figuras	XI
Lista de tablas	XV
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Interés del SiGe . . . . .	2
1.2. Simulaciones atomísticas . . . . .	3
1.3. Objetivos . . . . .	5
1.4. Estructura de la memoria . . . . .	6
<b>2. Potenciales empíricos</b>	<b>7</b>
2.1. Potencial de Tersoff . . . . .	8
2.1.1. Mezcla de Si y Ge con Tersoff. . . . .	11
2.2. Potencial de Stillinger-Webber . . . . .	13
2.2.1. Mezcla de Si y Ge con SW. . . . .	17
<b>3. Elección del potencial</b>	<b>19</b>
3.1. Tipos de simulaciones . . . . .	21
3.1.1. Calculo del parámetro de red y la energía cohesiva . . . . .	21
3.1.2. Temperatura de fusión . . . . .	24
3.1.3. Elección de los potenciales para Si y Ge . . . . .	31
3.2. Caracterización SiGe . . . . .	33
3.2.1. Energía cohesiva y parámetro de red . . . . .	33
3.2.2. Temperatura de fusión de SiGe . . . . .	34
3.2.3. Energía de mezcla de SiGe . . . . .	36
3.3. Constantes elásticas . . . . .	37
3.3.1. Propiedades elásticas . . . . .	39
3.4. Resumen . . . . .	41
<b>4. Estabilidad de Superficies</b>	<b>43</b>
4.1. Geometría de superficies . . . . .	44
4.2. Metodología . . . . .	46
4.3. Resultados para Si . . . . .	48
4.3.1. Superficie (100) . . . . .	48
4.3.2. Superficie (100) 2x1 . . . . .	52
4.3.3. Superficie (111) tipo A . . . . .	55
4.3.4. Superficie (111) tipo B . . . . .	58
4.4. Resultados para Ge . . . . .	61
4.4.1. Superficie (100) . . . . .	61
4.4.2. Superficie (100) 2x1 . . . . .	65
4.4.3. Superficie (111) tipo A . . . . .	68

4.4.4. Superficie (111) tipo B . . . . .	70
4.5. Resultados para SiGe . . . . .	72
4.5.1. Superficie (100) . . . . .	72
4.5.2. Superficie (100) 2x1 . . . . .	77
4.5.3. Superficie (111) tipo A . . . . .	80
4.5.4. Superficie (111) tipo B . . . . .	82
4.6. Resumen . . . . .	85
<b>5. Conclusiones</b>	<b>87</b>
5.1. Futuras líneas de investigación . . . . .	89
<b>6. Bibliografía</b>	<b>91</b>
<b>Anexos</b>	<b>95</b>
<b>A. Códigos implementados</b>	<b>97</b>
<b>B. Tablas de datos de la Caracterización del Si y el Ge</b>	<b>99</b>
B.1. Datos del Silicio . . . . .	99
B.2. Datos del Germanio . . . . .	101
B.3. Datos del SiGe . . . . .	104
B.4. Constantes elásticas . . . . .	106
<b>C. Abstract enviado al Congreso de Dispositivos Electrónicos (CDE) de Salamanca 2018.</b>	<b>107</b>

# Índice de figuras

1.1. Formación de isla coherente bajo crecimiento de SK . . . . .	2
1.2. Tipo de simulación atomística en función de la escala de longitud . . . . .	5
2.1. Estructura tetraédrica . . . . .	8
2.2. Potencial de Leonard-Jones . . . . .	13
3.1. Celda unidad cúbica de SiGe con estructura de tipo Zinc-Blenda. . . . .	20
3.2. Presión vs Parámetro de red para Ge con SW-Posselt. . . . .	22
3.3. Energía cohesiva vs Parámetro de red para Ge con SW-Posselt. . . . .	22
3.4. Esquema de la celda de simulación para determinar la temperatura de fusión . .	24
3.5. Temperatura del bloque de simulación vs paso temporal para Si con SW-Nurminen	25
3.6. Posiciones de los átomos en el bloque después de 200000 pasos para Si SW- Nurminen . . . . .	26
3.7. $g(r)$ sólido y líquido para Si según SW-Nurminen. . . . .	27
3.8. Posiciones del bloque tras el termalizado para Si según SW-Nurminen. . . . .	28
3.9. Celda de simulación para determinar la temperatura de fusión en la evolución libre. . . . .	28
3.10. Temperatura vs paso temporal para Si con SW-Nurminen . . . . .	29
3.11. Posiciones del bloque de Si en la evolución libre con el potencial de SW-Nurminen.	29
3.12. Parámetro de red vs temperatura para Si con SW-Nurminen y Tersoff . . . . .	32
3.13. Parámetro de red vs temperatura para Ge con SW-Posselt y Tersoff . . . . .	33
3.14. Parámetro de red vs temperatura para SiGe. . . . .	34
3.15. Temperatura de fusión experimental según la composición de SiGe. . . . .	35
3.16. Energía necesaria para la mezcla de SiGe según SW-Posselt y Nurminen . . . . .	36
4.1. Superficies (100) . . . . .	45
4.2. Superficies (111) . . . . .	46
4.3. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.78 $T_m$ ( $T = 1400$ K). . .	48
4.4. MSD para superficie (100) de Si a 0.78 $T_m$ ( $T = 1400$ K). . . . .	49
4.5. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.83 $T_m$ ( $T = 1500$ K). . .	49
4.6. MSD para superficie (100) de Si 0.83 $T_m$ ( $T = 1500$ K). . . . .	50
4.7. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.89 $T_m$ ( $T = 1600$ K). . .	50
4.8. MSD para superficie (100) de Si a 0.89 $T_m$ ( $T = 1600$ K). . . . .	51
4.9. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.89 $T_m$ ( $T = 1600$ K). . .	52
4.10. MSD para superficie (100) 2x1 de Si a 0.89 $T_m$ ( $T = 1600$ K). . . . .	52
4.11. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.95 $T_m$ ( $T = 1700$ K). . .	53
4.12. MSD para superficie (100) 2x1 de Si a 0.95 $T_m$ ( $T = 1700$ K). . . . .	53
4.13. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 1 $T_m$ ( $T = 1800$ K). . . . .	54
4.14. MSD para superficie (100) 2x1 de Si a 1 $T_m$ ( $T = 1800$ K). . . . .	54
4.15. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.61 $T_m$ ( $T = 1100$ K). . .	55
4.16. MSD para superficie (111)-A de Si a 0.61 $T_m$ ( $T = 1100$ K). . . . .	55

4.17. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.72 Tm (T = 1300 K).	56
4.18. MSD para superficie (111)-A de Si a 0.72 Tm (T = 1300 K).	56
4.19. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.78 Tm (T = 1400 K).	57
4.20. MSD para superficie (111)-A Si a 0.78 Tm (T = 1400 K).	57
4.21. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.78 Tm (T = 1400 K).	58
4.22. MSD para superficie (111)-B de Si a 0.78 Tm (T = 1400 K).	58
4.23. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.83 Tm (T = 1500 K).	59
4.24. MSD para superficie (111)-B de Si a 0.83 Tm (T = 1500 K).	59
4.25. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.89 Tm (T = 1600 K).	60
4.26. MSD para superficie (111)-B de Si a 0.89 Tm (T = 1600 K).	60
4.27. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.76 Tm (T = 1000 K).	61
4.28. MSD para superficie (100) de Ge a 0.76 Tm (T = 1000 K).	62
4.29. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.85 Tm (T = 1100 K).	62
4.30. MSD para superficie (100) de Ge a 0.85 Tm (T = 1100 K).	63
4.31. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.92 Tm (T = 1200 K).	63
4.32. MSD para superficie (100) de Ge a 0.92 Tm (T = 1200 K).	64
4.33. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.92 Tm (T = 1200 K).	65
4.34. MSD para superficie (100) 2x1 de Ge a 0.92 Tm (T = 1200 K).	65
4.35. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 1 Tm (T = 1300 K).	66
4.36. MSD para superficie (100) 2x1 de Ge a 1 Tm (T = 1300 K).	66
4.37. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 1.07 Tm (T = 1400 K).	67
4.38. MSD para superficie (100) 2x1 de Ge a 1.07 Tm (T = 1400 K).	67
4.39. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.61 Tm (T = 800 K).	68
4.40. MSD para superficie (111)-A de Ge a 0.61 Tm (T = 800 K).	68
4.41. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.76 Tm (T = 1000 K).	69
4.42. MSD para superficie (111)-A de Ge a 0.76 Tm (T = 1000 K).	69
4.43. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.85 Tm (T = 1100 K).	70
4.44. MSD para superficie (111)-B de Ge a 0.85 Tm (T = 1100 K).	70
4.45. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.92 Tm (T = 1200 K).	71
4.46. MSD para superficie (111)-B de Ge a 0.92 Tm (T = 1200 K).	71
4.47. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.70 Tm (T = 1100 K).	72
4.48. MSD para superficie (100) de SiGe a 0.70 Tm (T = 1100 K).	73
4.49. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.76 Tm (T = 1200 K).	73
4.50. MSD para superficie (100) de SiGe a 0.76 Tm (T = 1200 K).	74
4.51. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.83 Tm (T = 1300 K).	74
4.52. MSD para superficie (100) de SiGe a 0.83 Tm (T = 1300 K).	75
4.53. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.89 Tm (T = 1400 K).	75
4.54. MSD para superficie (100) de SiGe a 0.89 Tm (T = 1400 K).	76
4.55. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.89 Tm (T = 1400 K).	77
4.56. MSD para superficie (100) 2x1 de SiGe a 0.89 Tm (T = 1400 K).	77
4.57. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.96 Tm (T = 1500 K).	78
4.58. MSD para superficie (100) 2x1 de SiGe a 0.96 Tm (T = 1500 K).	78
4.59. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 1.02 Tm (T = 1600 K).	79
4.60. MSD para superficie (100) 2x1 de SiGe a 1.02 Tm (T = 1600 K).	79
4.61. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.57 Tm (T = 900 K).	80
4.62. MSD para superficie (111)-A de SiGe a 0.57 Tm (T = 900 K).	80
4.63. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.70 Tm (T = 1100 K).	81
4.64. MSD para superficie (111)-A de SiGe a 0.70 Tm (T = 1100 K).	81
4.65. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.76 Tm (T = 1200 K).	82
4.66. MSD para superficie (111)-B de SiGe a 0.76 Tm (T = 1200 K).	82

4.67. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.83 Tm ( $T = 1300$ K). . .	83
4.68. MSD para superficie (111)-B de SiGe a 0.83 Tm ( $T = 1300$ K). . . . .	83
4.69. Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.89 Tm ( $T = 1400$ K). . .	84
4.70. MSD para superficie (111)-B de SiGe a 0.89 Tm ( $T = 1400$ K). . . . .	84



# Índice de tablas

2.1. Parámetros de Si(B), Si(C) y Ge según el potencial de Tersoff . . . . .	11
2.2. Parámetros de Si según SW y SW-Nurminen. . . . .	15
2.3. Parámetros de Ge según SW. . . . .	16
3.1. Parámetros de red y energías cohesivas de Ge para $T = 0K$ . . . . .	23
3.2. Parámetros de red y energías cohesivas de Si para $T = 0K$ . . . . .	23
3.3. Temperatura de fusión para Si. . . . .	30
3.4. Temperatura de fusión para Ge. . . . .	31
3.5. Parámetro de red y energía cohesiva del SiGe. . . . .	34
3.6. Temperatura de fusión para SiGe. . . . .	35
3.7. Constantes elásticas para Si a $T = 300 K$ . . . . .	37
3.8. Constantes elásticas para Ge a $T = 300 K$ . . . . .	38
3.9. Constantes elásticas para SiGe . . . . .	38
3.10. Propiedades elásticas de Si . . . . .	39
3.11. Propiedades elásticas de Ge . . . . .	40
3.12. Propiedades elásticas de SiGe . . . . .	40
4.1. Tabla resumen de la estabilidad para el Si. . . . .	48
4.2. Tabla resumen de la estabilidad para el Ge. . . . .	61
4.3. Tabla resumen de la estabilidad para el SiGe. . . . .	72
4.4. Resumen temperatura máxima . . . . .	85
B.1. Datos numéricos para Si con SW-Nurminen. . . . .	99
B.2. Datos numéricos para Si con Tersoff. . . . .	100
B.3. Datos numéricos para Si con SW. . . . .	101
B.4. Datos numéricos para Ge en varias parametrizaciones de SW. . . . .	101
B.5. Datos numéricos para Ge con SW-Posselt. . . . .	102
B.6. Datos numéricos para Ge con Tersoff. . . . .	103
B.7. Datos numéricos para SiGe con Tersoff. . . . .	104
B.8. Datos numéricos para SiGe con SW(Nurminen + Posselt)Lewis. . . . .	105
B.9. Constantes elásticas para Si a $T = 0 K$ . . . . .	106
B.10. Constantes elásticas de Ge. . . . .	106
B.11. Constantes elásticas para SiGe a $T = 0 K$ . . . . .	106

# Capítulo 1

## Introducción

El avance de la tecnología en las últimas décadas se centra en disminuir las dimensiones físicas de los dispositivos eléctricos [1], con el objetivo de reducir costes, y a la vez mantener una alta integrabilidad, mejor disipación térmica, un procesamiento de datos más rápido, etc. [2]. Se puede destacar que a partir de 2008 Intel comenzó a utilizar SiGe en sus nodos tecnológicos de 90 nm para tensar el canal de los MOSFETs y así aumentar la movilidad de los portadores, proporcionando una mejor corriente de conducción y por lo tanto un rendimiento mayor [3].

Este progreso sobre el empleo de semiconductores en electrónica se puede observar en la ley de Moore [4], últimamente cuestionada por la dificultad que supone continuar con la tendencia de la miniaturización de los dispositivos.

El por qué se emplea Ge [5] con Si, es debido a que el Ge presenta una movilidad de aproximadamente 3 veces la del Si para los electrones, y de 4 veces para los huecos [6]. Luego un crecimiento de ambos modifica la estructura de bandas de energía, reduciendo las masas efectivas de los portadores e incrementando la movilidad de los mismos [2], lo cual se traduce en tiempos de conmutación menores.

Estas características mencionadas junto con el elevado coste de obtención y producción del Ge [7], han llevado a la industria tecnológica a optar por el SiGe como alternativa viable económicamente.

## 1.1. Interés del SiGe

El interés mostrado en el estudio del SiGe no es actual, y dio sus primeros pasos cuando IBM, la precursora de la tecnología SiGe BiCMOS, hizo que sus actividades se centraran en la invención y comercialización de transistores bipolares de heterounión (HBTs) de SiGe [8, 9].

Realmente lo que más motiva el estudio del SiGe, es la fabricación de dispositivos nanoeléctricos. Su desarrollo pasa por la fabricación de capas de SiGe, con alto contenido en Ge o Ge puro sobre Si. Pero debido al desajuste del 4.2% entre los parámetros de red del Si y Ge, aparece una tensión, “strain”, que modifica la formación de capas estrictamente planas, causando la aparición de dislocaciones o estructuras tridimensionales que si se controlan adecuadamente pueden ser empleadas en dispositivos convencionales [10].

Actualmente el SiGe no solo se emplea en dispositivos optoelectrónicos (fotodiodos, láseres de estado sólido, fotodetectores ultrarrápidos, etc.), sino que también se estudia su viabilidad en la formación de nanoestructuras 3D, como son los puntos cuánticos (quantum dots, QDs). Los QDs son nanoestructuras que confinan a los portadores en las tres direcciones espaciales a partir del crecimiento epitaxial de capas de SiGe, entre los que destacan los modos de crecimiento de capas de Volmer-Webber (VW), crecimiento epitaxial perfecto, y el de Stranski-Krastanov (SK), crecimiento epitaxial con formación de estructuras 3D como islas y pirámides. En la figura 1.1 se observa la formación de una isla coherente durante el crecimiento de capas de Stranski-Krastanov, que es un proceso que ha atraído un interés creciente como medio para fabricar estructuras epitaxiales a nanoescala [11, 12].

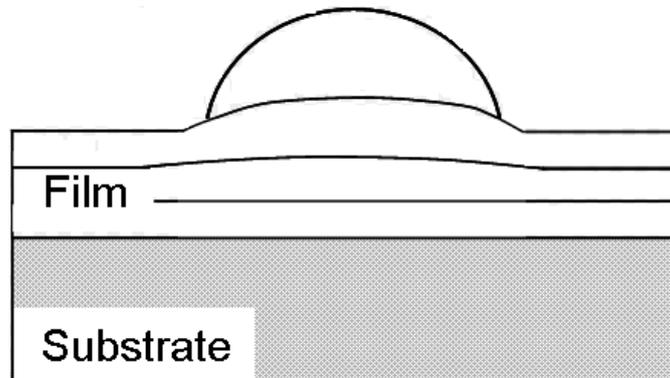


Figura 1.1: Formación de isla por el crecimiento de SK [11, 12].

El interés en desarrollar nuevos dispositivos basados en nanoestructuras de SiGe, ha llevado a estudiar la optimización de estas estructuras 3D, que pueden ser útiles para crear puntos cuánticos en dispositivos fotónicos, pirámides para mejorar la absorción óptica, sensores, etc. Aunque a medida que las dimensiones de los circuitos integrados se reducen, las tolerancias de los procesos de fabricación de películas delgadas son cada vez más estrictas, de ahí que sea interesante el conocimiento de los mecanismos físicos involucrados (adaptación de la tensión, evolución morfológica, interdifusión, etc.).

Además de todo lo mencionado, desde la Unidad de Investigación Consolidada “Multiscale Materials Modeling” de la UVa existe un gran interés en el modelado del sistema SiGe con potenciales empíricos para poder llevar a cabo 3 proyectos [13] que tienen actualmente vigentes:

- Proyecto TEC2017-86150-P: Modelado atomístico de los mecanismos de crecimiento epitaxial de SiGe.
- Proyecto VA097P17: Modelado atomístico de los mecanismos físicos involucrados en procesos de relajación de “strain” para poder controlar el crecimiento de nanoestructuras de SiGe.
- Proyecto VA119G18: Estudio de procesos tecnológicos avanzados para la fabricación de sistemas electrónicos nanométricos a través de técnicas de simulación predictivas.

En resumen, el sistema SiGe sobre Si tiene una alta relevancia tecnológica, pero también es un paradigma el efecto de deformación en diferentes modos de crecimiento epitaxial.

## 1.2. Simulaciones atomísticas

Se requieren modelos precisos y predictivos para describir correctamente los procesos involucrados en la fabricación de dispositivos, con el fin de acelerar su transición de los laboratorios de investigación a la producción en fábrica. A medida que las dimensiones del dispositivo se reducen, aparecen nuevos efectos relevantes. La realización de pruebas experimentales no siempre proporciona la información deseada, al no poder aislar esos nuevos efectos en las medidas. Esta evidencia se agrava más debido a que los test experimentales son muy costosos, en cambio el modelado de simulación por ordenador es más económico.

Todo esto ha supuesto que el modelado y la simulación de procesos se estén convirtiendo en una herramienta fundamental para reducir el tiempo y coste de fabricación [14]. Convirtiéndose en una buena alternativa incluso para aplicaciones industriales, ya que proporcionan una información a nivel atómico que complementa la obtenida a partir de experimentos.

Las simulaciones atomísticas son una poderosa herramienta aplicable en cualquier rama de la ciencia de materiales [15], debido a que:

- Permiten el estudio de sistemas complejos sin necesidad de recurrir a aproximaciones demasiado restrictivas.
- Permiten establecer un nexo entre modelos teóricos y resultados experimentales.
- Permiten determinar comportamientos, parámetros o magnitudes que no pueden ser observados experimentalmente.

A continuación se explican los principales métodos de simulación empleados en sistemas con partículas [16]. Cada método de simulación es diferente, y se adecua a un sistema de una determinada escala de longitud y tiempo.

- **Métodos continuos**

La mayoría de los simuladores de procesos utilizados en aplicaciones industriales se basan en métodos continuos, porque son rápidos y permiten considerar muestras con un gran número de átomos. Aunque a medida que el tamaño del dispositivo se reduce a escala nanométrica, surgen interacciones físicas complejas.

- **Monte Carlo**

En los métodos de Monte Carlo se usan números aleatorios para determinar los eventos que tienen lugar en un determinado sistema y las partículas que se ven involucradas en ellos. No aportan nuevos resultados relativos a los diferentes mecanismos que intervienen a nivel atómico, que es lo que nos interesa, sino que simplemente reproducen comportamientos ya conocidos.

- **Dinámica molecular: Potenciales empíricos**

Se basan en la integración numérica de las ecuaciones de Newton para estudiar las propiedades dinámicas y elásticas de un sistema. Donde los potenciales son funciones analíticas que describen las interacciones entre las partículas que componen el sistema para el que han sido específicamente diseñados. Permiten acceder a escalas de cientos de miles de átomos y recoger la dinámica acelerada que da lugar a estructuras atómicas no impuestas, en tiempos de nanosegundos.

- **Metodos ab initio**

Permiten acceder a sistemas a escala atómica y se basan en la resolución de la ecuación de Schrödinger que proporciona información de las propiedades electrónicas del material. Son útiles a la hora de identificar los distintos mecanismos físicos a nivel atómico que intervienen, y extraer las energías y los parámetros que los caracterizan. Tienen un gran coste computacional, por lo que se emplean para estudiar sistemas del orden de 100 átomos y tiempos de picosegundos.

En la figura 1.2 se muestra un resumen de las características e interrelación de las 3 últimas técnicas.

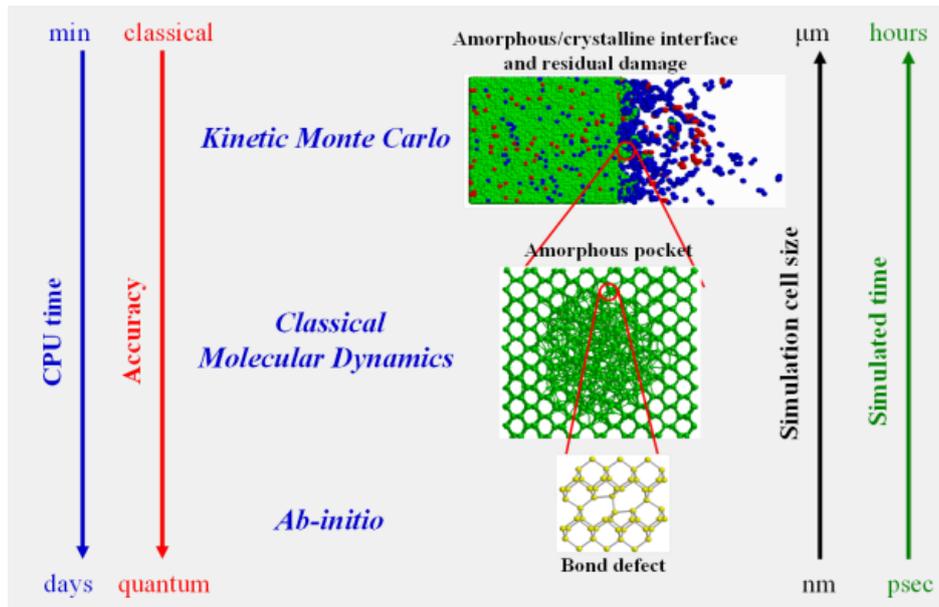


Figura 1.2: Información de los diferentes métodos de simulación usados como el método de Monte-Carlo cinético (KMC), el de Dinámica molecular (DM) y el Ab-initio [17].

En el presente TFG se utilizarán potenciales empíricos pues permiten simular tamaños suficientemente grandes y tiempos suficientemente largos para las simulaciones que se van a realizar. Las simulaciones atómicas por potenciales empíricos se ejecutan mediante el software de LAMMPS [18], que es un código de dinámica molecular clásico que modela un conjunto de partículas (desde sistemas con solo unas pocas partículas hasta de millones o miles de millones) en estado líquido, sólido o gaseoso. Pudiendo modelar sistemas atómicos, poliméricos, biológicos, metálicos, etc. usando una variedad de campos de fuerza y condiciones de contorno.

### 1.3. Objetivos

El objetivo fundamental de este trabajo de fin de grado es evaluar los potenciales empíricos que mejor describen el SiGe para analizar los procesos de difusión e interdifusión en capas crecidas de Ge y SiGe sobre Si, temática central de varios proyectos actualmente en desarrollo en la Unidad de Investigación Consolidada MMM de la Universidad de Valladolid.

Para obtener este objetivo se han llevado a cabo las siguientes tareas:

- Búsqueda de potenciales empíricos que mejor describen el Si y Ge para orientar el trabajo y comparar los resultados obtenidos.
- Evaluación de las propiedades fundamentales (parámetro de red, energía cohesiva, constantes elásticas, radio de Poisson, módulo de compresibilidad, módulo de cizalladura y temperatura de fusión) del Si y Ge, y del  $Si_{0,5}Ge_{0,5}$  con las parametrizaciones que mejor describen el Si y el Ge.
- Estudio de la estabilidad de las superficies (100) y (111).

## 1.4. Estructura de la memoria

La memoria de este trabajo de fin de grado está dividido en 5 capítulos, contando que la introducción es el primero.

### ■ Capítulo 2

Se explica el método de simulación que vamos a emplear (potenciales empíricos). Indicando los dos potenciales que emplearemos en el trabajo, y explicando en cada caso sus expresiones matemáticas, parámetros y reglas de mezcla. Además de las limitaciones que nos ofrecen cada uno.

### ■ Capítulo 3

Establecemos una comparativa de los resultados obtenidos para el parámetro de red, la energía cohesiva y la temperatura de fusión para Si, Ge y SiGe, para las diferentes parametrizaciones encontradas. Explicando cómo se han llevado a cabo estos cálculos y analizando los resultados obtenidos. Consideramos también el cálculo de las constantes elásticas.

### ■ Capítulo 4

Se trata la estabilidad de diferentes superficies de Si, Ge y SiGe. Explicando porque hemos llevado a cabo este estudio, la manera de proceder y los resultados que deducimos de los cálculos realizados.

### ■ Capítulo 5

Se hace una recopilación de las conclusiones obtenidas del trabajo realizado. Indicando además una serie de posibles líneas de investigación de trabajo futuro.

# Capítulo 2

## Potenciales empíricos

El hecho de emplear potenciales empíricos en nuestras simulaciones es debido a que nuestro objetivo es estudiar estructuras de miles de átomos y tiempos de simulación de nanosegundos, condiciones difícilmente abordables con las simulaciones *Ab initio*.

En primer lugar lo que tenemos que hacer es buscar potenciales que sean aptos para la descripción de Si y Ge, teniendo en cuenta que hay bastantes potenciales empíricos para Si y Ge [19].

Idealmente, los potenciales empíricos deben diseñarse explícitamente para describir adecuadamente un conjunto de propiedades específicas de un material como la viscosidad, la resistencia mecánica, módulo de compresibilidad, densidad de estados de fonones, temperatura de fusión, etc. Pero también deberá tratar todas las fases estructurales de un material, lo que implica elegir una expresión matemática adecuada y un proceso de adaptación posterior a un amplio rango de resultados experimentales y cálculos teóricos.

El inconveniente de los potenciales empíricos es que solo pueden describir las condiciones para las que han sido diseñados. Si se va a estudiar un nuevo sistema, se debe desarrollar una nueva parametrización o incluso una nueva expresión analítica.

En principio, cualquier conjunto de  $N$  partículas interactuantes se puede representar como una suma del efecto de un campo externo en el sistema ( $V_1$ ), una suma sobre términos de energía de interacción a dos cuerpos ( $V_2$ ), a tres cuerpos ( $V_3$ ), y así hasta el número de interacciones que se quieran considerar ( $V_N$ ).

$$V_T = \sum_i^N V_1(r_i) + \sum_{i,j>i}^N V_2(r_i, r_j) + \sum_{i,j>i,k>j>i}^N V_3(r_i, r_j, r_k) + \dots + V_N(1, 2, \dots, N) \quad (2.1)$$

Los primeros potenciales empíricos surgen con el propósito de describir la estructura del Si, y son los de Tersoff [20-23] y Stillinger-Weber [24]. Más adelante, estos mismos potenciales serán empleados para describir el Ge [23, 25], por su similitud con el Si, obteniendo buenos resultados si se modifican las parametrizaciones de los potenciales de Tersoff y SW.

En lo que se refiere a parametrizaciones, para SW encontramos una amplia variedad de parámetros propuestos por diferentes autores tanto para Si como para Ge, a diferencia del potencial de Tersoff donde tan solo tenemos los parámetros proporcionados en los trabajos originales.

De todos modos los potenciales de Tersoff y SW han sido analizados en diferentes estudios [26, 27], llegando a la conclusión de que sus resultados para la descripción de Si son mejores que los que ofrecen otros potenciales empíricos como p. ej. el potencial interatómico dependiente del entorno (EDIP) [28], el modelo de átomo incrustado (EAM) [29], el modelo de átomo incrustado modificado (MEAM) [30], etc.

## 2.1. Potencial de Tersoff

Tersoff describió tres potenciales empíricos diferentes para Si. El primero de ellos se suele denominar Tersoff 1 [20], debido a que fue el que primero publicó. Este presenta una expresión analítica que es incapaz de estabilizar la estructura de tipo diamante del Si mediante métodos de dinámica molecular.

Los potenciales de Tersoff 2 [21] y Tersoff 3 [22] surgen para solventar las limitaciones del potencial de Tersoff 1 y sí que permiten estabilizar la estructura de Si de tipo diamante.

Los parámetros de Tersoff se definen ajustando a una pequeña base de datos de energías de estructuras simples. Para posteriormente probar el potencial para varias propiedades en comparación con los experimentos. Tersoff lo comparó con propiedades intrínsecas como la energía cohesiva, constantes elásticas, dispersión de fonones, energía de defectos, coeficientes de expansión térmica y reconstrucción de superficies [21].

Finalmente, Tersoff [23] extiende el potencial a Si, Ge, C y las aleaciones de Si-Ge y Si-C. Los parámetros se ajustan de acuerdo al calor de formación y dan como resultado un potencial más preciso que promedia sobre los valores conocidos para Si, Ge y C por separado.

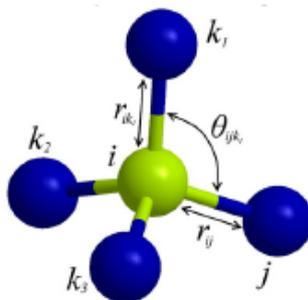


Figura 2.1: Distancias interatómicas y ángulos en una estructura tetraédrica.

Según la formulación de Tersoff, los potenciales incluyen la influencia de otros átomos vecinos al par de enlace bajo evaluación, por lo que la energía potencial total de un sistema se puede calcular como:

$$E = \sum_i^N E_i = \sum_{i \neq j}^N V_{ij} \quad (2.2)$$

Donde E, es la energía total del sistema, descompuesta en energías por átomo (N es el número de átomos del sistema). Los índices i y j marcan los átomos del sistema y  $r_{ij}$  es la distancia entre el átomo i y el j.  $V_{ij}$ , es la energía de enlace, que se calcula como:

$$V_{ij} = f_c(r_{ij}) [ a_{ij} f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij}) ] \quad (2.3)$$

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r) \quad (2.4)$$

$$f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r) \quad (2.5)$$

La función  $f_R$  es un potencial de pares de Morse de tipo repulsivo y  $f_A$  es un potencial de pares de Morse de tipo atractivo. El termino  $f_c$  en la ecuación 2.3 es la función de corte, que pretende limitar el rango del potencial. Se expresa como:

$$f_c(r) = \begin{cases} 1, & r < R \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(\pi \frac{(r-R)}{S-R}), & R < r < S \\ 0, & r > S \end{cases} \quad (2.6)$$

La función  $f_c$  en la ecuación 2.6 es continua y derivable para todo r, y va desde 1 a 0 en un pequeño entorno de  $\frac{R+S}{2}$ . Donde el parámetro R se escoge de tal manera que incluya solo los primeros vecinos. El hecho de que el potencial sea de corto alcance es ventajoso, debido a que limita el número de interacciones entre átomos y ocasiona una simulación más rápida.

La función  $b_{ij}$  en la ecuación 2.3 es la única característica novedosa del potencial de Tersoff 2 y 3, respecto de Tersoff 1. Se expresa como:

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \xi_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}} \quad (2.7)$$

Esta función representa una medida del orden de enlace, y resulta ser monótona decreciente, con la particularidad de que  $b_{ij} \neq b_{ji}$ .

$\xi_{ij}$  en la ecuación 2.7 viene dado por :

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq i, j}^N f_c(r_{ij}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^2] \quad (2.8)$$

$\xi_{ij}$  actúa como una coordinación efectiva, dado que el sumatorio en la ecuación 2.8 se evalúa para todos los átomos diferentes de  $i$  y  $j$ , mientras que la exponencial apantalla la influencia de un átomo  $k$  vecino a  $i$  y  $j$ .

$\theta_{ijk}$  en la ecuación 2.8 es el ángulo que forman los enlaces  $i - j$  e  $i - k$  (ver figura 2.1), y  $g(\theta_{ijk})$  en la ecuación 2.8 es:

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos\theta_{ijk})^2} \quad (2.9)$$

donde  $c$ ,  $d$  y  $h$  son parámetros de ajuste.

Por su parte el término  $a_{ij}$  en la ecuación 2.3, tienen un papel análogo a  $b_{ij}$ , y se expresa como:

$$a_{ij} = (1 + \alpha^n \eta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}} \quad (2.10)$$

donde  $\eta_{ij}$  en la ecuación 2.10 es:

$$\eta_{ij} = \sum_{k \neq i, j}^N f_c(r_{ij}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^2] \quad (2.11)$$

Con la particularidad de que  $\alpha$  en la ecuación 2.10 deberá ser demasiado pequeño, con  $a_{ij} \approx 1$  a menos que en  $\eta_{ij}$  la función exponencial se dispare, debido a que estamos teniendo en cuenta átomos distintos a los primeros vecinos. Pero en nuestro caso la  $\alpha$  valdrá 0.

Los parámetros  $\lambda_i$  de las ecuaciones 2.4, 2.5 y 2.11 y  $n_i$  de la ecuación 2.7 dependen del tipo de átomo, en cambio  $\lambda_3$ ,  $\alpha$ ,  $R$  y  $S$  no son optimizados [21] de cara a experimentar una mejora, ya que los estudios de los potenciales indicaron que la omisión de  $\lambda_3$  no cambiaba realmente los resultados obtenidos, y se considerara 0, excepto para el caso de Si, donde  $\lambda_3 = 1,7322 \text{ \AA}^{-1}$ .

Los términos  $n$ ,  $\beta$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $B$  y  $A$  hacen referencia a la interacción a dos cuerpos, mientras que  $\lambda_3$ ,  $c$ ,  $d$  y  $\cos \theta_{ijk}$  hacen referencia a la interacción a tres cuerpos.

A continuación se muestra en la tabla 2.1 las parametrizaciones según Tersoff para Si y Ge. El Si(B) hace referencia a las parámetros según Tersoff 2 [21] mientras que Si(C) hace referencia a los de Tersoff 3 [22], que serán los que empleemos en el trabajo.

Parametros	Si(B)	Si(C)	Ge
A(eV)	3.2647 x 10 <sup>3</sup>	1.8308 x 10 <sup>3</sup>	1.769 x 10 <sup>3</sup>
B(eV)	9.5373 x 10 <sup>1</sup>	4.7118 x 10 <sup>2</sup>	4.1923 x 10 <sup>2</sup>
$\lambda$ ( Å <sup>-1</sup> )	3.2394	2.4799	2.4451
$\mu$ ( Å <sup>-1</sup> )	1.3258	1.7322	1.7047
$\beta$	3.3675 x 10 <sup>-1</sup>	1.1 x 10 <sup>-6</sup>	9.0167 x 10 <sup>-6</sup>
n	2.29561 x 10 <sup>1</sup>	7.8734 x 10 <sup>-1</sup>	7.5627 x 10 <sup>-1</sup>
c	34.8381	1.0039 x 10 <sup>5</sup>	1.0643 x 10 <sup>5</sup>
d	2.0417	1.6217 x 10 <sup>1</sup>	1.5652 x 10 <sup>1</sup>
h	0	-5.9825 x 10 <sup>-1</sup>	4.3884 x 10 <sup>-1</sup>
R ( Å)	3	2.7	2.8
S ( Å)	0.2	3.0	3.1

Tabla 2.1: Parámetros de Si(B), Si(C) y Ge según el potencial de Tersoff [20-23].

### 2.1.1. Mezcla de Si y Ge con Tersoff.

La función analítica propuesta para modelar las fuerzas interatómicas para el SiGe es una generalización directa de los sistemas elementales descritos anteriormente. Sin embargo, algunos términos son reescritos respecto a la función analítica de Tersoff 3 [22, 23]. Entre ellos están  $b_{ij}$ , que se modifica respecto a la ecuación 2.7 de la siguiente manera:

$$b_{ij} = \chi_{ij} (1 + \beta^n \xi_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}} \quad (2.12)$$

En la ecuación 2.12 aparece un nuevo parámetro,  $\chi_{ij}$ , respecto de la ecuación 2.7 para el caso de sistemas multicomponentes.  $\chi_{ij}$  fortalece o debilita los enlaces heteropolares, con el objetivo de corregir el calor de formación de la estructura de tipo Zinc-Blenda. En este caso  $\chi_{ii} = 1$  y  $\chi_{ij} = \chi_{ji}$ , por lo que tan solo hay un parámetro independiente por cada par de átomos de diferente tipo. El valor de  $\chi_{SiGe}$  para SiGe es de  $\chi_{SiGe} = 1.00061$ .

Ademas  $\xi_{ij}$  en la ecuación 2.12 también se modifica respecto a la ecuación 2.8 de la siguiente manera:

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq i,j}^N f_c(r_{ij}) g(\theta_{ijk}) \omega_{ij} \quad (2.13)$$

Con  $\omega_{ij}$ :

$$\omega_{ij} = \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^2] \quad (2.14)$$

$\omega_{ij}$  en la ecuación 2.14 se considera que vale 1, ya que  $\lambda_3 = 0$  para simplificar el potencial. Tersoff lo consideró como un parámetro interesante de ser modelado para futuras investigaciones [22].

El parámetro  $\alpha$  en la ecuación 2.10 se considera 0, para simplificar el potencial, debido a que los resultados obtenidos son iguales. Por lo tanto  $a_{ij}$  en la ecuación 2.10 es igual a 1 [22, 23].

Los únicos parámetros que se modifican por la mezcla de Si y Ge, son  $\lambda_{ij}$ ,  $\mu_{ij}$ ,  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $R_{ij}$  y  $S_{ij}$ , estos parámetros están caracterizados por tener unidades específicas, a diferencia del resto que son adimensionales.

Para el caso de los parámetros cuyas unidades son inversas a la distancia, en la mezcla se realiza la media aritmética.

$$\lambda_{ij} = \frac{\lambda_i + \lambda_j}{2}; \quad \mu_{ij} = \frac{\mu_i + \mu_j}{2}$$

Mientras que para los parámetros cuyas unidades son de energía o de longitud de enlace, en la mezcla se realiza la media geométrica.

$$A_{ij} = \sqrt{A_i A_j}, \quad B_{ij} = \sqrt{B_i B_j}, \quad R_{ij} = \sqrt{R_i R_j}, \quad S_{ij} = \sqrt{S_i S_j}$$

Estas relaciones nos permiten obtener buenos resultados para el SiGe en estructura tipo Zinc-Blenda, de acuerdo a los estudios de Yin y Cohen [31]. Con la particularidad de que las constantes  $\beta$ , n, c y h para Si y Ge, en la mezcla vendrán determinadas por el átomo central en el término de interacción a tres cuerpos.

## 2.2. Potencial de Stillinger-Webber

Stillinger y Webber (SW) proponen un potencial empírico para modelar las fases condensadas del Si [24] basado en el potencial de Leonard-Jones. En la figura 2.2 se puede observar la forma funcional del potencial de Leonard-Jones.

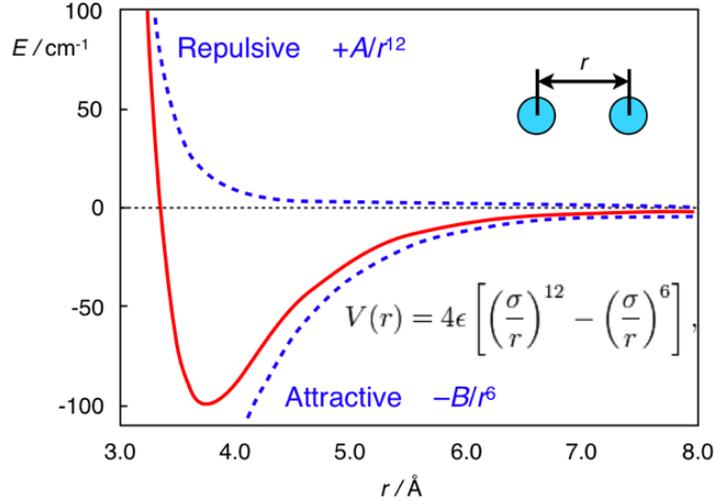


Figura 2.2: Potencial de Leonard-Jones [32].

En vistas a la ecuación 2.1, SW plantean un modelo en función de la energía potencial, que comprende contribuciones a dos y tres átomos para describir el conjunto de N partículas interactuantes en estructuras sólidas y líquidas de Si. Los valores propuestos de  $V_2$  y  $V_3$  son:

$$V_2(r_{ij}) = \epsilon f_2(r_{ij}/\sigma) \quad (2.15)$$

$$V_3(r_i, r_j, r_k) = \epsilon f_3(r_i/\sigma, r_j/\sigma, r_k/\sigma) \quad (2.16)$$

Los parámetros  $\epsilon$  y  $\sigma$  de las ecuaciones 2.15 y 2.16 pretenden describir la interacción interatómica. El valor de  $\epsilon$  se ajusta de tal modo que la función  $f_2$  tenga una profundidad de -1 y  $\sigma$  se ajusta para hacer que  $f_2$  tenga un mínimo cuando se evalúa para  $\frac{r_{ij}}{\sigma} = 2^{\frac{1}{6}}$ . Por lo tanto  $f_2$  deberá ser una función exclusivamente de distancias escalares, mientras que  $f_3$  contendrá las simetrías de traslación y rotación.

El potencial de interacción a dos cuerpos en la ecuación 2.15 toma la siguiente forma:

$$f_2(r) = \begin{cases} A(Br^{-p} - r^{-q})\exp[(r - a)^{-1}], & r < a \\ 0, & r \geq a \end{cases} \quad (2.17)$$

Los parámetros A, B, p y a son constantes, y la función  $f_2$  es continua en cualquier derivada de r, considerándose una gran ventaja para su uso en simulaciones de dinámica molecular. Esta idea se puede extender para la interacción a tres cuerpos:

$$f_3(r_i, r_j, r_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ijk}) \quad (2.18)$$

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \lambda \exp[\gamma(r_{ij} - a)^{-1} + \gamma(r_{ik} - a)^{-1}] (\cos(\theta_{ijk}) + \frac{1}{3})^2 \quad (2.19)$$

La función h de la ecuación 2.19 depende de dos parámetros,  $\lambda$  y  $\gamma > 0$ . Destacando que si  $r_{ij}$  y  $r_{ik}$  son menores que la distancia de corte  $r_c = a$ , la forma de  $h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk})$  será la de la ecuación 2.19, extrapolable para  $h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk})$  y  $h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ijk})$ . Si  $r_c > a$  la función h se anula.

$\theta_{ijk}$  es el ángulo de enlace, y vendrá determinado para que h en la ecuación 2.19 sea mínima en una estructura tetraédrica con:

$$\cos(\theta_{ijk}) = -\frac{1}{3} \quad (2.20)$$

Stillinger y Webber llevaron a cabo un estudio sobre los siete parámetros A, B, p, q, a,  $\lambda$  y  $\gamma$  para hacer una elección razonable de  $f_2$  y  $f_3$ . Un factor importante fue la evaluación del parámetro de red para garantizar que la estructura del diamante fuera de hecho la disposición periódica más estable de las partículas a baja presión. Sin embargo, después de que se cumplió este criterio, todavía era necesario que el punto de fusión y la estructura líquida causada para cualquier simulación de dinámica molecular, estuvieran en acuerdo razonable con el experimento. Los valores para Si según SW [24], se pueden ver en la tabla 2.2.

Otros autores como Nurminen et al. [33] también trataron de describir potenciales empíricos para Si, y en su trabajo se compara la idoneidad de los potenciales de SW, Tersoff 2 y Tersoff 3 para simulaciones de la superficie de Si(100) a una temperatura finita. Los parámetros para el potencial de SW según Nurminen, se orientan en describir las estructuras básicas de reconstrucción superficial 2x1 y los defectos estructurales. En su estudio también se revela las deficiencias inesperadas y se enfatiza en la importancia de probar nuevos potenciales para diferentes tipos de aplicaciones. La diferencia con la parametrización original de SW [24] recae en un aumento de la  $\epsilon$  del 7%, para ajustar la energía cohesiva. Las parametrizaciones de Nurminen para el Si se pueden observar en la tabla 2.2.

	A	B	p	q	a	$\lambda$	$\gamma$	$\epsilon$ (eV)	$\sigma$ (Å)
SW[24]	7.049556277	0.6022245584	4	0	1.8	21	1.2	2.1683	2.0951
SW-Nurminen[33]	7.0496	0.60222	4	0	1.8	21	1.2	2.315	2.0945

Tabla 2.2: Parámetros de Si según SW y SW-Nurminen.

La formulación desarrollada por SW no solo se limita al Si, sino que también permite describir el Ge [26].

Para el caso del Ge podemos destacar los parámetros de Ding y Andersen [25], y los de Posselt [34], aunque consideraremos otras 5 parametrizaciones distintas.

Ding y Andersen [25] han ajustado el potencial de SW para describir las formas cristalinas y amorfas de Ge. El potencial de SW se ajusta a valores experimentales para la energía cohesiva a  $T = 0$  K y la densidad a una presión de 1 atmósfera. Además, se reproducen las constantes elásticas y la función de distribución radial,  $g(r)$ , determinada con los términos de interacción a tres cuerpos para Ge amorfo. Sin embargo, las propiedades de Ge líquido no se modelan bien. Las parametrizaciones según Ding y Andersen se encuentran en la tabla 2.3.

Otro de los autores que se centró en estudiar el Ge, tomando como punto de partida el potencial de SW es Posselt [34]. Su trabajo se centra en simulaciones atomísticas para Ge amorfo y su recristalización mediante simulaciones de dinámica molecular empleando el potencial de SW. A diferencia de otras parametrizaciones, el conjunto de parámetros empleados en este trabajo proporciona una descripción razonable de todas las fases condensadas de Ge. Además calcula las propiedades estructurales y térmicas de Ge amorfo, entre ellas la  $g(r)$ , la densidad atómica y la temperatura de fusión, obteniendo un buen acuerdo con los datos experimentales. Los valores que emplea Posselt pertenecen en parte al Ding y Andersen [25], de donde emplea los parámetros aptos para calcular el parámetro de red y los parámetros A, B y p del potencial de interacción a dos cuerpos. Los valores de los parámetros de interacción a tres cuerpos, se optimizan en base a la estructura de diamante, las constantes elásticas, el punto de fusión y las energías de formación y migración de defectos puntuales. Los parámetros del potencial de SW según Posselt aparecen en la tabla 2.3.

A continuación se muestra una breve descripción del resto de parametrizaciones presentadas en la tabla 2.3.

- Wang [35] propone SW-2, en la que trata de describir las propiedades termodinámicas de las superficies de Si y Ge líquido. Sus cálculos se basan en los potenciales empíricos de SW [24], a diferencia de que los parámetros para Ge se modifican para reproducir la energía de enlace a presión y temperatura cero.
- Norlund [36] propone SW-3. Esta parametrización remarca la importancia de obtener una temperatura de fusión realista para metales, debido a su importancia para los procesos de irradiación. Entonces modifica la energía cohesiva del Ge para reproducir el punto de fusión experimental. En concreto emplea los parámetros del potencial de SW-2 [35], pero reduce un 18 % la energía cohesiva.
- Yu et al [37] proponen SW-4, SW-5 y SW-6. Estas parametrizaciones pretende estudiar la difusión en Si y Ge líquido mediante dinámica molecular:
  - En SW-4, simplemente ajustan los valores de  $\sigma$  y  $\epsilon$  según las parametrizaciones de Ding y Andersen. Además ajustan el  $\lambda$ , que mide las fuerzas relativas de los potenciales de dos y tres cuerpos, de tal forma que las temperaturas de fusión calculadas y medidas estén razonablemente de acuerdo.
  - En SW-5 y SW-6 ajustan el valor de  $\sigma$ ,  $\lambda$  y el  $\epsilon$  para reproducir de forma más precisa la temperatura de fusión.

Ge	A	B	p	q	a	$\lambda$	$\gamma$	$\epsilon$ (eV)	$\sigma$ (Å)
SW-Ding[25]	7.049556277	0.6022245584	4	0	1.8	31	1.2	1.93	2.181
SW-Posselt[34]	7.049556277	0.6022245584	4	0	1.8	19,5	1.19	1.93	2.181
SW-2[35]	7.049556277	0.6022245584	4	0	1.8	21	1.2	1.918	2.181
SW-3[36]	7.049556277	0.6022245584	4	0	1.8	21	1.2	1.58	2.181
SW-4[37]	7.049556277	0.6022245584	4	0	1.8	19,5	1.2	1.925	2.181
SW-5[37]	7.049556277	0.6022245584	4	0	1.8	19,5	1.2	1.74	2.215
SW-6[37]	7.049556277	0.6022245584	4	0	1.8	21	1.2	1.662	2.215

Tabla 2.3: Parámetros de Ge según SW.

### 2.2.1. Mezcla de Si y Ge con SW.

Para el potencial de SiGe según SW nos fijaremos en los resultados propuestos por Lewis y Ethier [38] y Laradji [39].

Lewis y Ethier [38] estudian el Si y el Ge en una superficie 2x1 reconstruida de Si(100). La interacción entre los átomos la explican mediante el potencial de SW, pero ajustando los parámetros de tal forma que describan lo mejor posible la interacción a tres cuerpos. Para el Ge los parámetros son los del Ding y Andersen [25], mientras que para Si se conservan los parámetros de Stillinger-Weber [24]. Observando que para ambos materiales los parámetros son muy similares excepto  $\epsilon$ ,  $\sigma$  y  $\lambda$ , donde este último es una medida de la fuerza de la interacción a tres cuerpos.  $\epsilon$ ,  $\sigma$  y  $\lambda$  serán los únicos parámetros que cambien en el caso de las interacciones mixtas. Los parámetros para la mezcla de Si y Ge, fueron determinados usando las reglas básicas de mezclas binarias [40], en las que se emplea la media aritmética para distancias y la media geométrica para las energías:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}, \quad \epsilon_{ijk} = \sqrt{\epsilon_{ij} \epsilon_{ik}}, \quad \lambda_{ij} = \sqrt{\lambda_i \lambda_j}, \quad \lambda_{ijk} = \sqrt{\lambda_{ij} \lambda_{ik}}$$

La letra  $i$  es el átomo sobre el que se calcula la fuerza, y  $j$  y  $k$  son sus vecinos. Los tres parámetros de interacción a tres cuerpos son invariantes ante cualquier permutación de  $j$  y  $k$ .

Otro de los autores que estudio la mezcla de Si y Ge es Laradji [39]. Laradji ajustó el potencial de SW para SiGe, con el objetivo de determinar sus propiedades estructurales. Los parámetros para el Si se toman de SW [24] y para el Ge de SW-Ding [25]. Las simulaciones que emplea para tratar el movimiento de los átomos son de tipo Monte Carlo. Las reglas de mezcla que aplica Laradji [39], son la suma aritmética para  $\sigma$ ,  $\gamma$  y  $\lambda$ . Mientras que la  $\epsilon$ , se calcula mediante la energía de enlace entre el Si y el Ge, adoptando los argumentos de Tersoff y Kelires [41], en los que se recoge que la entalpía del Si y el Ge por separado cumple la siguiente relación con  $\Delta H = 7,3$  meV:

$$K_B T_c = -[2 \epsilon_{Si} - \epsilon_{Ge} - \epsilon_{SiGe}] = 2 \Delta H \quad (2.21)$$



# Capítulo 3

## Elección del potencial

En el siguiente capítulo vamos a analizar cómo se reproducen las propiedades del Si y el Ge con los potenciales empíricos de Tersoff y SW descritos en el capítulo 2.

Posteriormente observaremos qué potenciales y parametrizaciones describen correctamente las propiedades fundamentales (parámetro de red, energía cohesiva, temperatura de fusión y constantes elásticas) del Si, Ge y SiGe.

También procederemos a visualizar el tipo de diagrama de fusión que presenta la mezcla aleatoria de Si y Ge [42]. Calculando la energía cohesiva y el parámetro de red para diferentes composiciones de Si y Ge, en  $Si_xGe_{1-x}$ .

El estudio tan solo continuará para aquellas parametrizaciones del Si y Ge que reproduzcan mejor la estructura, para posteriormente realizar la mezcla del  $Si_{0,5}Ge_{0,5}$  según las reglas propuestas en el capítulo 2.

Las magnitudes utilizadas como referencia para validar los potenciales son:

- Parámetro de red

El parámetro de red nos permite definir la celda unidad con estructura de tipo Zinc-Blenda de nuestras simulaciones, como se muestra en la figura 3.1. Si todos los átomos son iguales, como es el caso del Ge o el Si, recibe el nombre de estructura de tipo diamante.

El parámetro de red nos permitirá además conocer el desajuste de red en el crecimiento de capas. Luego será importante reproducir adecuadamente el parámetro de red del SiGe, para conocer la tensión que aparece al crecer capas de SiGe o Ge sobre Si.

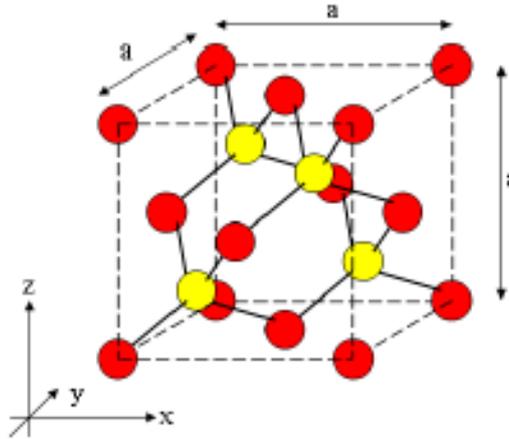


Figura 3.1: Celda unidad cúbica de SiGe con estructura de tipo Zinc-Blenda.

- Energía cohesiva

Es la energía de unión o cohesión de una sustancia (líquida o sólida), es decir la energía interatómica requerida para romper los enlaces asociados a uno de los átomos constituyentes [43]. De modo que cuanto mayor sea la energía cohesiva más estabilidad tendrá la disposición de los átomos.

- Temperatura de fusión

Es una magnitud intensiva, por lo que no depende de la masa de la muestra. Su valor nos indica cuándo en el material empieza a haber una coexistencia de fases (sólido y líquido), debido a que se debilitan las fuerzas de cohesión entre las partículas y cambia el espectro de oscilación de los átomos.

Su determinación nos permite evaluar la desviación entre la temperatura de la simulación y la temperatura real. Si esta desviación es bastante apreciable supondrá que no estamos describiendo correctamente el estado real de la estructura cristalina del material para una temperatura dada.

- Constantes elásticas

Son un conjunto de magnitudes relevantes dentro del marco de las propiedades elásticas, que nos permite describir cual es el comportamiento del material después de someterle a una tensión dada.

## 3.1. Tipos de simulaciones

En este apartado se explica de qué manera y dónde se han llevado a cabo las distintas simulaciones de dinámica molecular realizadas durante el desarrollo del presente trabajo de fin de grado.

LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) es el software de simulación paralelo que hemos empleado para valorar la adecuación de los diferentes potenciales empíricos y para modelar las propiedades del SiGe. Es un código abierto de libre acceso, lo que significa que se puede usar o modificar como quieras, creado por el Laboratorio Nacional de Sandía de EE.UU., con la particularidad de que puede ejecutarse en paralelo de manera más eficiente [18]. En el sentido más general, LAMMPS lo que hace es integrar las ecuaciones de movimiento de Newton para el conjunto de átomos, moléculas o partículas macroscópicas que interactúan entre sí a través de fuerzas de corto o largo alcance con una variedad de condiciones iniciales y / o de contorno.

Nuestras simulaciones se han llevado a cabo en un cluster proporcionado por el grupo de investigación Multiscale Materials Modeling (MMM) de la Universidad de Valladolid, en el sistema operativo Linux, que cuenta con 16 nodos de 2 procesadores Intel Xeon Quad Core a 2992 MHz y con 8 GB de memoria RAM cada uno.

### 3.1.1. Cálculo del parámetro de red y la energía cohesiva

El cálculo del parámetro de red y de la energía cohesiva, se obtiene mediante los programas de simulación que se aportan en el CD (ver *Apéndice A*), haciendo una distinción entre el cálculo a 0 K y a  $T \neq 0$  K. Los resultados para  $T \neq 0$  K se analizarán tan solo para los potenciales de Tersoff y SW una vez que se escojan las mejores parametrizaciones.

La muestra de Si y Ge para estas simulaciones, contiene por defecto 4096 átomos, distribuidos en 8 celdas fundamentales en cada dirección cristalográfica ([100], [010] y [001]), obteniendo un total de  $8 \times 8 \times 8$  celdas, multiplicado por el número de átomos que contiene la estructura de tipo Zinc-Blenda (ver figura 3.1).

En las distintas simulaciones se han aplicado condiciones de contorno periódicas en las tres direcciones espaciales.

Si la muestra está a  $T = 0$  K, las partículas no tienen una distribución de velocidades asociada al movimiento térmico y se encuentran inmóviles en la red. Mediante LAMMPS simulamos diferentes celdas, cambiando el parámetro de red, y determinamos la presión y la energía del sistema para Si y Ge en cada situación. Después los valores se representan y ajustan mediante una línea de ajuste como en la figura 3.2, para determinar el punto de mayor estabilidad de la celda, que es cuando la presión es cero.

Para la energía cohesiva calculamos la energía por átomo, cambiando el parámetro de red, para después ajustar los valores con una línea y determinar cuál es el mínimo de energía, que corresponde a la situación más estable, como se observa en la figura 3.3.

A continuación planteamos un ejemplo, en el que calculamos la energía potencial por átomo y la presión en función del parámetro de red, para Ge según SW-Posselt, los resultados obtenidos tanto para SW-Posselt como para los distintos potenciales y parametrizaciones de Ge se presentan en la tabla 3.1. Basándonos en los resultados experimentales [44-46] para el parámetro de red y la energía cohesiva, los potenciales de SW, SW-2, SW-4, SW-Posselt y Tersoff ofrecen unos resultados bastante buenos para el Ge a  $T = 0$  K. Sin embargo, los potenciales de Ge para SW-3, SW-5 y SW-6 serán desechados dado que los resultados de las simulaciones no concuerdan tan bien con los experimentales.

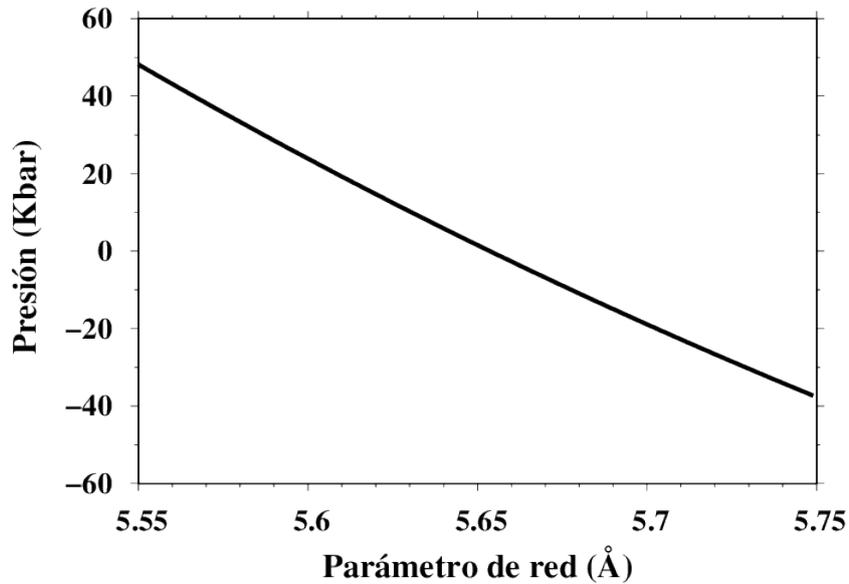


Figura 3.2: Presión vs Parámetro de red para Ge con SW-Posselt.

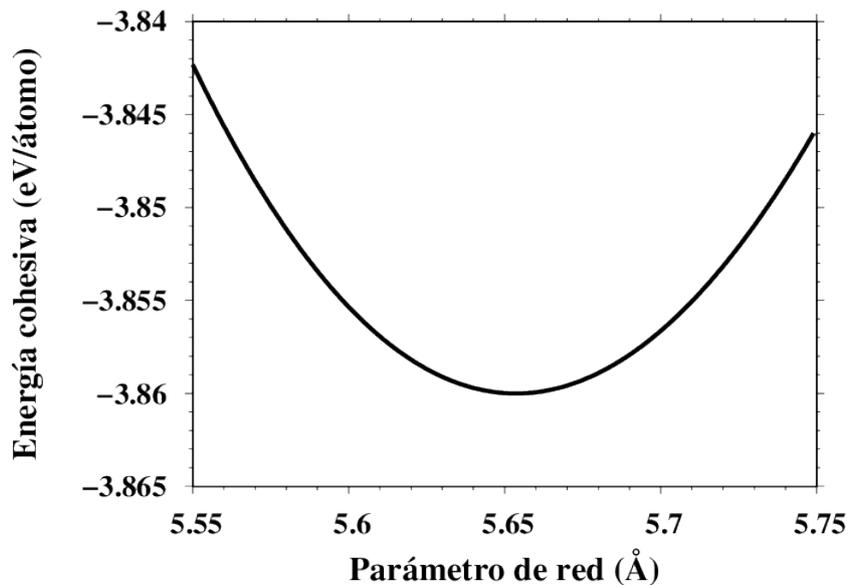


Figura 3.3: Energía cohesiva vs Parámetro de red para Ge con SW-Posselt.

Parametrizaciones	a (presión =0) Å	E cohesiva / eV
Experimental	5.648	3.850
SW	5.654 ✓	3.860 ✓
SW-2	5.654 ✓	3.836 ✓
SW-3	5.654 ✓	3.160 X
SW-4	5.651 ✓	3.850 ✓
SW-5	5.712 X	3.324 X
SW-6	5.712 X	3.324 X
SW-Posselt	5.654 ✓	3.860 ✓
Tersoff	5.657 ✓	3.851 ✓

Tabla 3.1: Parámetros de red y energías cohesivas de Ge para SW [25], SW-2 [35], SW-3 [36], SW-4 [37], SW-5 [37], SW-6 [37], SW-Posselt [34] y Tersoff [23] para  $T = 0$  K. Las marcas muestran el acuerdo (✓) o desacuerdo (X) de los cálculos respecto a los valores experimentales.

En tabla de 3.2 se presenta los resultados para Si. Comparando los valores obtenidos del parámetro de red y la energía cohesiva con los experimentales [44, 45], los potenciales de SW con parametrizaciones de SW-Nurminen y los de Tersoff, son los que mejores resultados aportan, mientras que el potencial de SW [24] no será muy adecuado.

Parametrizaciones	a (presión =0) Å	E cohesiva / eV
Experimental	5.431	4.620
SW	5.432 ✓	4.337 ✓
SW-Nurminen	5.429 ✓	4.632 X
Tersoff	5.432 ✓	4.630 ✓

Tabla 3.2: Parámetros de red y energías cohesivas de Si para Tersoff [23], SW [24] y SW-Nurminen [33] para  $T = 0$  K. Las marcas muestran el acuerdo (✓) o desacuerdo (X) de los cálculos respecto a los valores experimentales.

### 3.1.2. Temperatura de fusión

La temperatura de fusión se determinó identificando cuando la coexistencia de fases sólido y líquido estaba en equilibrio a presión  $\sim 0$  Pa. El proceso llevado a cabo para determinar la temperatura consta de tres pasos que denominaremos: fusión, termalizado y evolución libre. Los distintos códigos empleados para determinar la temperatura de fusión se muestran en el CD (ver *Apéndice A*).

A continuación se describe en qué consiste cada uno de estos pasos:

1. **FUSIÓN:** Esta primera etapa tiene como objetivo fundir parte de una celda de simulación para generar la fase líquida. Primero, simulamos una celda como la de la figura 3.4, con una estructura de red de tipo diamante. Compuesta por dos zonas, la zona A que se va a mantener cristalina y la zona B que se va a fundir. Ambas zonas son idénticas y tienen unas dimensiones de  $20 \times 10 \times 10$  unidades de red en las direcciones espaciales (x, y, z) respectivamente. Además en las tres direcciones espaciales imponemos condiciones periódicas, para impedir que los átomos puedan abandonar la celda si adquieren suficiente energía. Los átomos de la zona A tienen masa infinita en este primer paso, para que no se muevan y no afecten a la zona B.

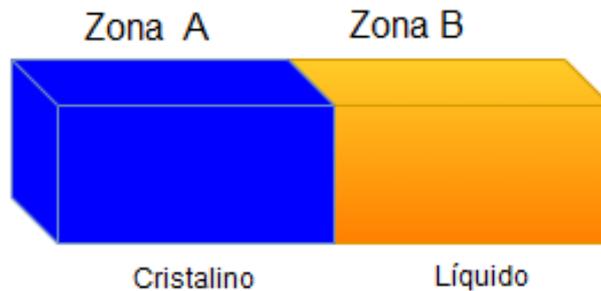


Figura 3.4: Esquema de la celda de simulación para determinar la temperatura de fusión.

Inicialmente dotamos a los átomos de toda la celda de una distribución de velocidades de 100 K. Después se funde la zona B de la siguiente manera:

- a) Primero, calentamos rápido durante 10000 pasos hasta una temperatura,  $T_a$ , mayor que la temperatura de fusión,  $T_m^{Exp}$ . En general la temperatura  $T_a$  es el doble de la temperatura de fusión experimental del material, destacando que para los potenciales de Tersoff es necesario que sea ligeramente mayor que el doble de la temperatura de fusión del material.
- b) Estabilizamos la celda de simulación a  $T_a$  durante 100000 pasos, para que se funda completamente y de manera homogénea toda la zona B.

- c) Enfriamos la zona hasta una temperatura,  $T_b$ , ligeramente superior a la  $T_m^{Exp}$  durante 20000 pasos.
- d) Finalmente, estabilizamos a  $T_b$  durante 70000 pasos.

La temperatura aplicada a cada zona en función del número de pasos y la total de la celda se puede observar en la figura 3.5 para el caso del Si para la parametrización de SW-Nurminen. La constante de tiempo en las distintas simulaciones es de 0.002 fs. En la figura 3.5, podemos resaltar que para el ejemplo planteado, la zona B se funde hasta 3300 K a un ritmo de 0.32 K/paso, apareciendo después del calentamiento una región sombreada, ya que la temperatura no se ha estabilizado instantáneamente. Posteriormente la zona B se enfría hasta 1900 K (la temperatura de fusión del Si es de 1687 K), observando que al ser un proceso no tan brusco (0.07 K/paso), la temperatura se estabiliza mejor. Finalmente se ve como se estabiliza la zona B en torno a 1900 K. La temperatura de la zona A se puede ver que permanece constante en 100 K y no se ve afectada.

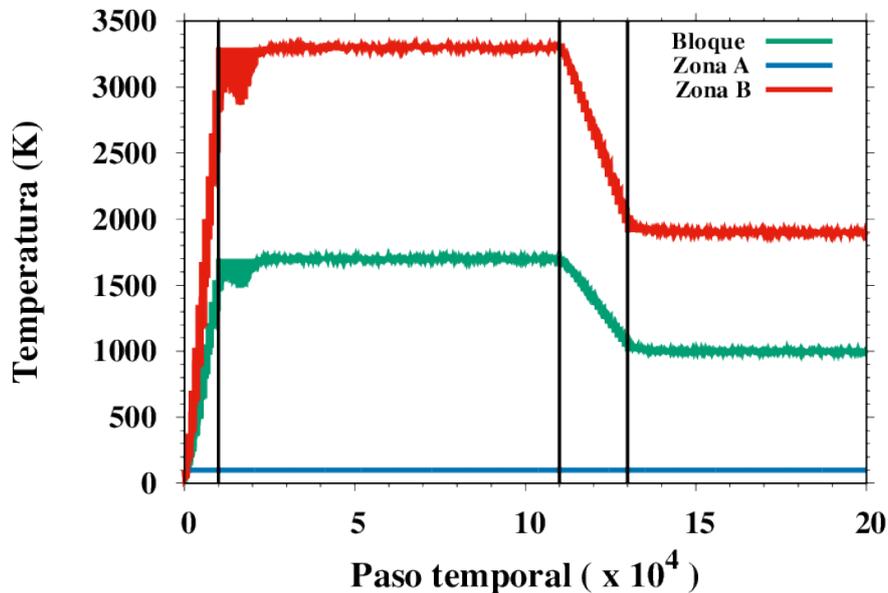


Figura 3.5: Temperatura instantánea de cada región del bloque en función del paso temporal para Si con los potenciales de SW-Nurminen [33]. El paso de tiempo en este apartado es de 0.0002 fs. Las líneas verticales de color negro separan cada una de las cuatro fases en el proceso de fusión.

A continuación en la figura 3.6 se observa la disposición de los átomos al final del proceso de fusión de la zona B. Observando que la zona A se mantiene cristalina. En cambio la zona B está desordenada y se ha perdido el orden cristalino.

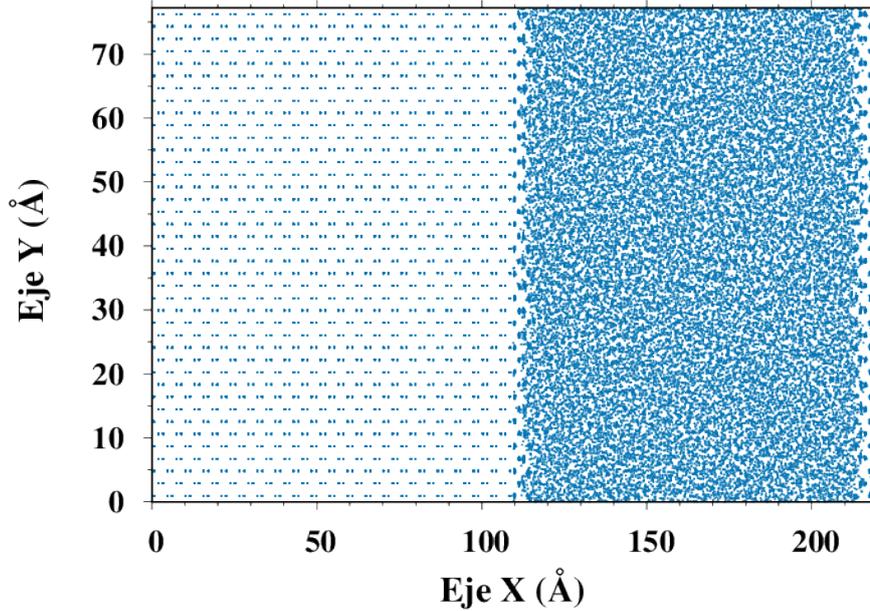


Figura 3.6: Posiciones de los átomos en el bloque después de 200000 pasos para Si según SW-Nurminen.

A continuación se calcula la función de distribución radial,  $g(r)$ , para verificar que en el bloque hay una coexistencia entre Si amorfo y Si líquido. La función de distribución radial, o función de correlación de pares permite analizar el orden local en sistemas condensados. En la figura 3.7 se observa la  $g(r)$  del Si líquido (átomos desordenados) con un valor menor en comparación con la  $g(r)$  del cristal (átomos ordenados). El valor del primer pico de la  $g(r)$  indica los primeros vecinos. La fusión completa de la zona B se verifica, debido a que entre el primer y el segundo pico la  $g(r)$  de la zona B no es nula, sino que presenta un mínimo local distinto de cero en torno a  $3.25 \text{ \AA}$ , que indica que la zona B se ha fundido totalmente.

El hecho de que no se representen distancias mayores de  $3.7 \text{ \AA}$  en la figura 3.7, se debe a que por defecto la  $g(r)$  según LAMMPS se calcula hasta el máximo de fuerza definido por el potencial empleado.

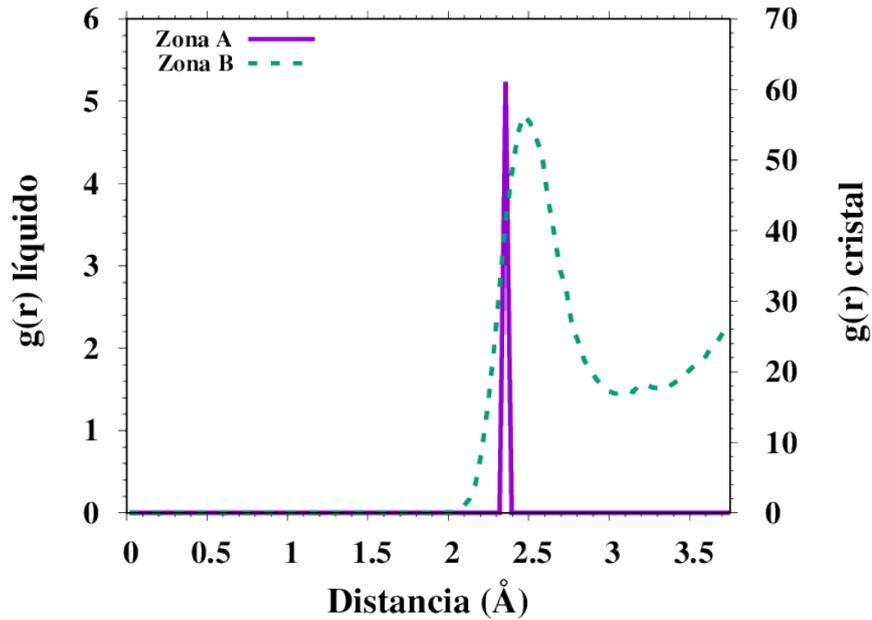


Figura 3.7:  $g(r)$  sólido y líquido para Si según SW-Nurminen.

2. **TERMALIZADO:** En esta fase se termaliza toda la muestra a  $T_b$  incluida la zona A, equilibrando la celda completa (zona líquida y cristalina) durante 70000 pasos, a la misma temperatura a la que se estabiliza la zona B tras el enfriamiento,  $T_b$ , mediante el rescalado cada 1000 pasos de la velocidad de los átomos si la temperatura de la celda supera en 5 K la temperatura estipulada. El objetivo es que todo el bloque se encuentre a la misma temperatura. También se imponen condiciones periódicas en todas las direcciones espaciales.

En la figura 3.8 se muestran las posiciones atómicas al final de este paso. Se puede ver en comparación a la figura 3.6 que los átomos de la zona A empiezan a moverse y las posiciones atómicas no están tan bien definidas, pero se mantienen en estado cristalino. Sin embargo la zona B sigue desordenada como en la figura 3.6.

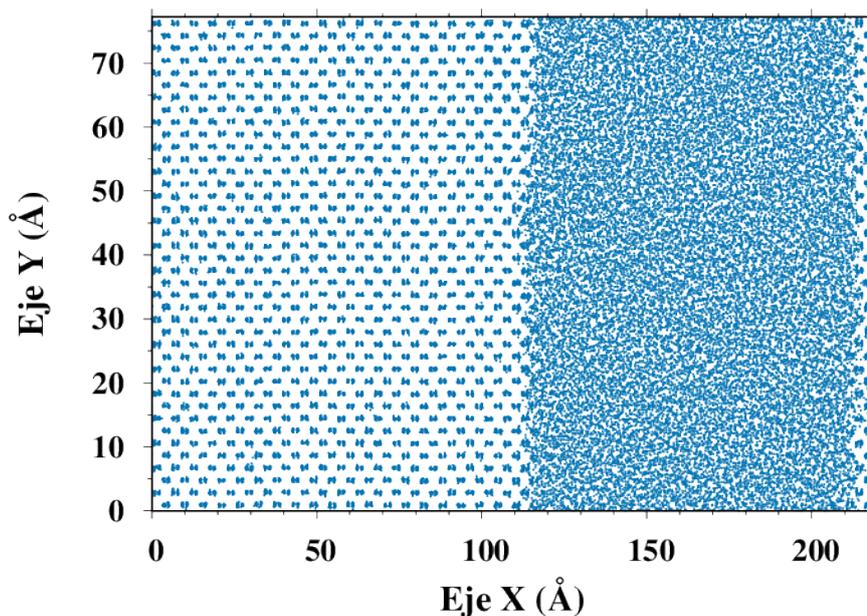


Figura 3.8: Posiciones del bloque tras el termalizado para Si según SW-Nurminen.

3. **EVOLUCIÓN LIBRE:** Se deja al sistema evolucionar para alcanzar la temperatura de equilibrio. Para asegurar presión nula, simulamos en los extremos de la celda de la figura 3.4 una región libre (vacía) como se observa en la figura 3.9, con condiciones de contorno periódicas en las tres direcciones.

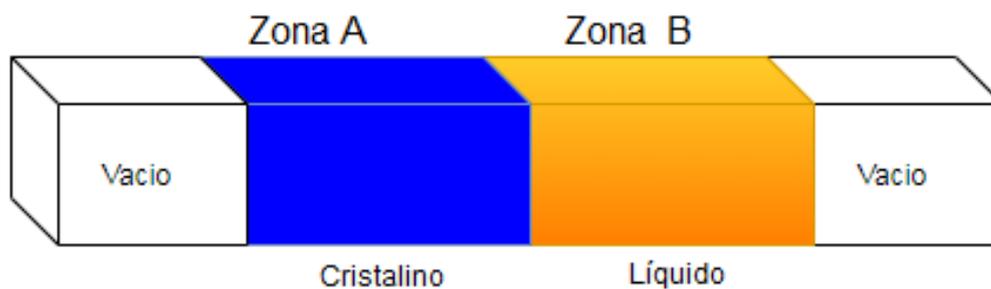


Figura 3.9: Celda de simulación para determinar la temperatura de fusión en la evolución libre.

En este paso dejaremos evolucionar libremente el sistema, empleando el número de pasos que haga falta para que el sistema se estabilice ( $p \sim 0$  Pa). En la mayoría de los procesos oscila entre 4 y 12 millones de pasos (con una constante de tiempo de 0.0002 fs). Observando un equilibrio de fases (líquido + cristalino), que nos permite determinar la temperatura de fusión.

En la figura 3.10 se muestra la evolución de la temperatura de la celda de la figura 3.9 en función del número de pasos, observando como la temperatura de la celda disminuye porque ha fundido parte de los átomos cristalinos para alcanzar el equilibrio ( $p \sim 0$  Pa).

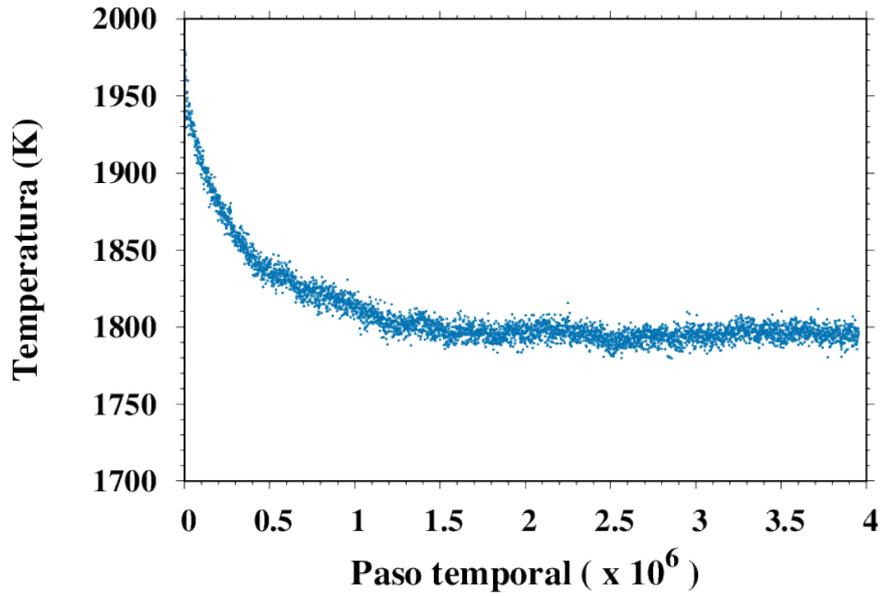


Figura 3.10: Temperatura vs paso temporal para Si con SW-Nurminen

En la figura 3.11 se muestran las coordenadas de los átomos tras dejar evolucionar el sistema de Si con el potencial de SW-Nurminen durante 4 millones de pasos. Observando que si la temperatura de termalizado del sistema es superior a la de fusión como se observa en la figura 3.10, el equilibrio se alcanza porque parte de los átomos de la zona A en estado cristalino se funden, de modo que predominan los átomos en estado líquido en la muestra. En caso contrario,  $T_b < T_{fusion}^{Simulacion}$ , el sistema deberá aumentar la temperatura, y los átomos líquidos de la zona B se solidifican.

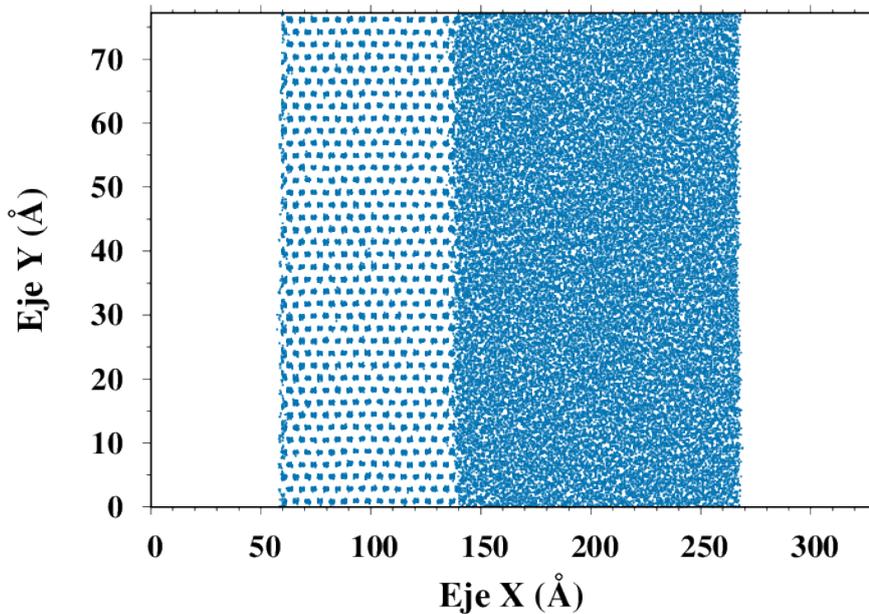


Figura 3.11: Posiciones del bloque de Si en la evolución libre tras 4 millones de pasos con el potencial de SW-Nurminen.

En la tabla 3.3 se resumen los valores calculados de la temperatura de fusión para Si. Se observa que las parametrizaciones según SW [24] dan mejor resultado de la temperatura de fusión que el resto, pero los valores de la energía cohesiva, no eran muy aptos según la tabla 3.2. En cambio el potencial de SW-Nurminen [33], proporciona una temperatura de fusión un 6.07% superior al valor experimental. El potencial de Tersoff sobrestima la temperatura de fusión un 45.6% respecto al valor experimental.

Potencial	Temperatura de fusión / K
Experimental [47]	1687
Tersoff [23]	$2456.7 \pm 0.10$ X
SW [24]	$1676 \pm 0.15$ ✓
SW-Nurminen [33]	$1796.11 \pm 0.15$ ~

Tabla 3.3: Temperatura de fusión para Si según Tersoff, SW y SW-Nurminen. Las marcas muestran el acuerdo (✓), desacuerdo (X) o la aproximación (~) de los valores calculados respecto a los experimentales.

En la tabla 3.4 se resumen los valores de la temperatura de fusión calculados para Ge. Los valores obtenidos para el Ge son muy dispares, pero podemos destacar que los obtenidos para Ge según SW [25] y SW-4 [35] no son muy correctos, debido a que en el proceso de fusión aparecían defectos en la parte cristalina que impedían tener una estructura adecuada. Este problema se solucionó creando un archivo externo con la estructura de Ge y después leyéndolo con LAMMPS, con la peculiaridad de que todos los átomos tenían un desplazamiento aleatoria de entre 0 y 0.5 Å. Sin embargo, los datos obtenidos según la parametrización de SW [26] se comparan con los del artículo de Lopez et. al [41] donde refleja que la temperatura de fusión es de 2885 K, lo que nos indica que el método usado no es correcto. En cambio la temperatura de fusión según SW-4 [37] es muy inferior al valor experimental, aunque no se encontró ningún artículo para contrastar. El potencial de Tersoff presenta una temperatura de fusión un 105.2% superior al valor experimental, y no tiene sentido emplear una parametrización que tiene un error tan alto. El resto de las parametrizaciones como son la de SW-2 y SW-Posselt, se ajustan bastante bien respecto al valor experimental. Aunque viendo los resultados de la tabla 3.4 la temperatura de fusión según Posselt es la que más se aproxima a la experimental, con una desviación del 6.84% superior al valor experimental.

Potencial	Temperatura de fusión / K
Experimental [47]	1211.4
Tersoff [23]	2485.4 $\pm$ 0.15 X
SW [25]	1517.3 $\pm$ 0.12 X
SW-Posselt [34]	1300.3 $\pm$ 0.12 $\sim$
SW-2 [37]	1484.0 $\pm$ 0.11 X
SW-4 [35]	999.6 $\pm$ 0.06 X

Tabla 3.4: Temperatura de fusión para Ge en las diferentes parametrizaciones. Las marcas muestran el acuerdo ( $\checkmark$ ), desacuerdo (X) o la aproximación ( $\sim$ ) de los valores calculados respecto a los experimentales.

### 3.1.3. Elección de los potenciales para Si y Ge

Hasta aquí estas tres magnitudes (parámetro de red, energía cohesiva y temperatura de fusión) son las que nos ayudarán a la elección del potencial y las parametrizaciones. Las constantes elásticas serán un parámetro adicional que dejaremos en segundo plano en nuestro proceso de elección, aun así se determinarán para 300 K para confrontar con resultados experimentales.

En vista a los resultados obtenidos para el Si y el Ge, podemos decir que el potencial de SW es el que mejor reproduce la estructura de Si y Ge con estructura Zinc-Blenda, porque Tersoff da temperaturas de fusión muy superiores a las experimentales como se refleja en las tablas 3.3 y 3.4.

En el caso del Si según las tablas 3.2 y 3.3 la parametrización que emplearemos será la de SW-Nurminen[33], a pesar de que la temperatura de fusión la reproduce mejor la parametrización de SW [24], pero el valor de la energía cohesiva no se ajusta correctamente. Para el caso del Ge de las tablas 3.2 y 3.4 deducimos que la parametrización de SW-Posselt[34] es la más correcta.

A continuación se ha procedido a determinar el parámetro de red para diferentes temperaturas. Los cálculos se han llevado a cabo para los potenciales de Tersoff y SW. En el caso de SW se han escogido las parametrizaciones de SW-Posselt para Ge y de SW-Nurminen para Si, de acuerdo a los motivos que se explican. Se continua considerando el potencial de Tersoff porque es ampliamente utilizado para describir el sistema SiGe.

Para  $T \neq 0$  K, las partículas adquieren una distribución de velocidades, que las permite tener más energía, luego el sistema necesita más volumen para que la presión sea 0 Pascales, por lo que el parámetro de red aumenta.

El calculo del parámetro de red se lleva a cabo de manera análoga al método explicado en la sección 3.1.1, a diferencia de que ahora se calcula para una temperatura fija, termalizando toda la muestra a una temperatura constante durante 100000 pasos mediante un rescalado cada 1000 pasos de la velocidad de los átomos si la temperatura de la celda supera en 5 K la temperatura estipulada.

En las figuras 3.12 y 3.13 se calcula la temperatura de fusión para Si y Ge hasta 2000 K y 1500 K respectivamente, para temperaturas superiores aparece una coexistencia de fases (liquida y cristalina), y no hay ningún orden cristalino en la celda. Además, en ambas figuras se puede resaltar que el potencial de Tersoff proporciona valores del parámetro de red mayores que SW para la misma temperatura conforme esta aumenta.

En el *Apéndice B*, se pueden observar las diferentes tablas de valores de Si y Ge para otras parametrizaciones, entre ellas están los datos con los que se han elaborado estas gráficas.

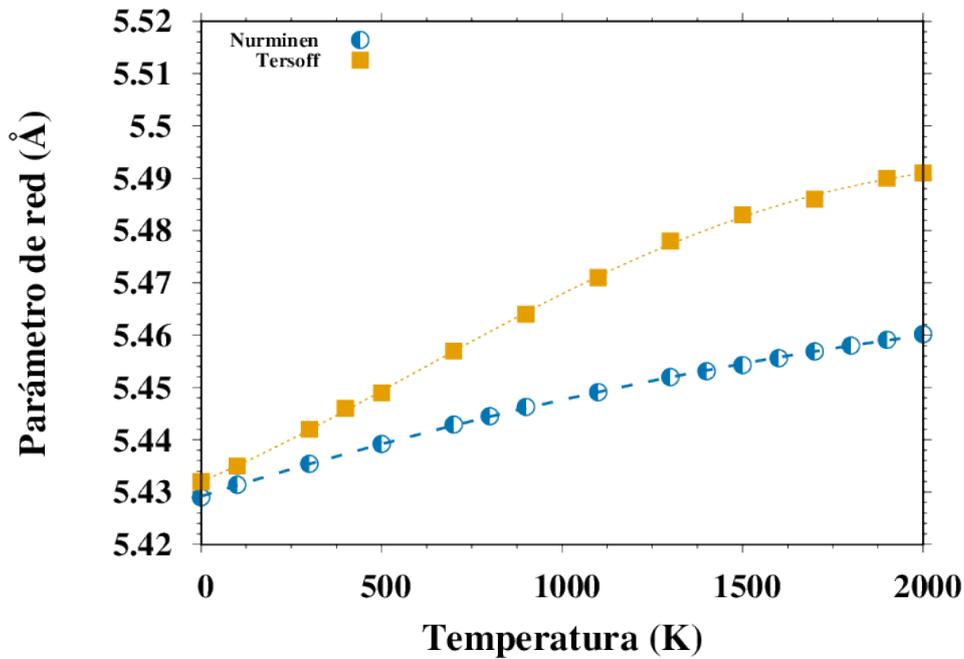


Figura 3.12: Comparativa de la variación del parámetro de red vs temperatura para Si con SW-Nurminen y Tersoff, las líneas discontinuas de la gráfica muestran la línea de ajuste de los valores.

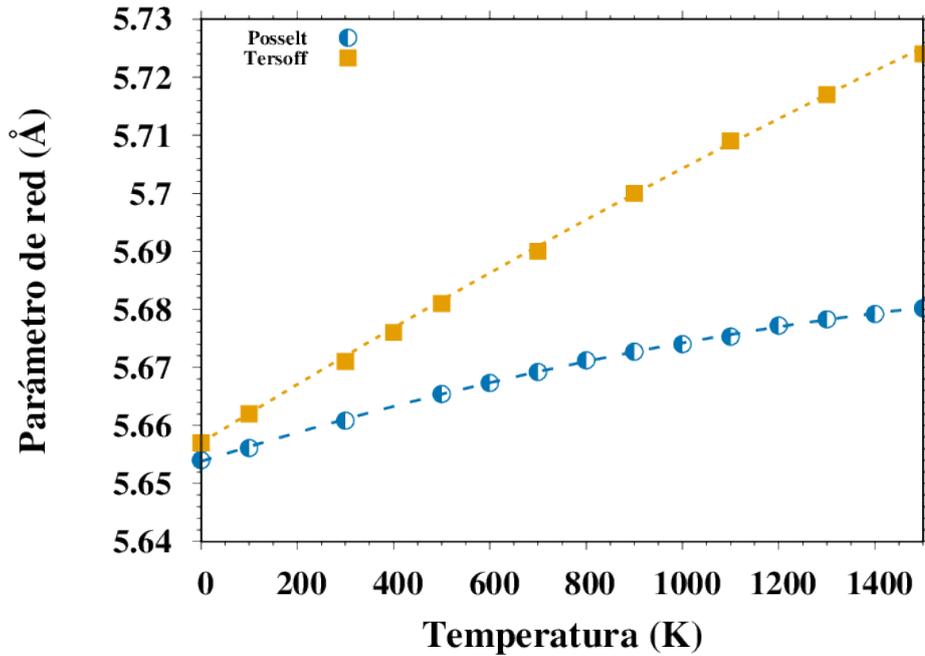


Figura 3.13: Comparativa de la variación del parámetro de red vs temperatura para Ge con SW-Posselt y Tersoff, las líneas discontinuas de la gráfica muestran la línea de ajuste de los valores.

## 3.2. Caracterización SiGe

Para caracterizar el SiGe emplearemos el potencial de SW y Tersoff, con las parametrizaciones que se indican en el apartado 3.1.3, tan solo faltará elegir cuál de las dos reglas de mezcla de la sección 2.2 ajusta mejor respecto a los resultados experimentales.

El cálculo de las distintas magnitudes como la energía cohesiva, el parámetro de red y la temperatura de fusión sigue el mismo procedimiento expuesto anteriormente para Si y Ge. Además los códigos se encuentran en el *Apéndice A*.

### 3.2.1. Energía cohesiva y parámetro de red

En la tabla 3.5 se comparan las magnitudes calculadas de energía cohesiva y parámetro de red para Lewis y Ethier, Laradji y Tersoff. Los resultados de Tersoff a pesar de ser incorrectos para Si y Ge en la descripción de la temperatura de fusión, se muestran dada su importancia en otras situaciones. Como se observa en la tabla 3.5 la diferencia entre las parametrizaciones de Lewis y Ethier [38] y Laradji [39] se limita a una variación en la energía cohesiva de un 0.07%, mientras que el parámetro de red es igual. La mezcla de Si y Ge se hace de acuerdo a la regla de mezcla de Lewis y Ethier [38], porque es más consistente [40].

Prámetro	Tersoff	SW (N + P)-Lewis y Ethier	SW (N + P)-Laradji
E cohesiva / eV	4.231	4.227	4.23
a (presion =0)/ Å	5.542	5.541	5.541

Tabla 3.5: Parámetro de red y energía cohesiva del SiGe según Tersoff [23], SW(N + P)-Lewis y Ethier [38] y SW(N + P)-Laradji [39].

En la figura 3.14 se presenta la variación del parámetro de red en función de la temperatura para SW(N + P)-Lewis y Ethier [38] hasta 1600 K.

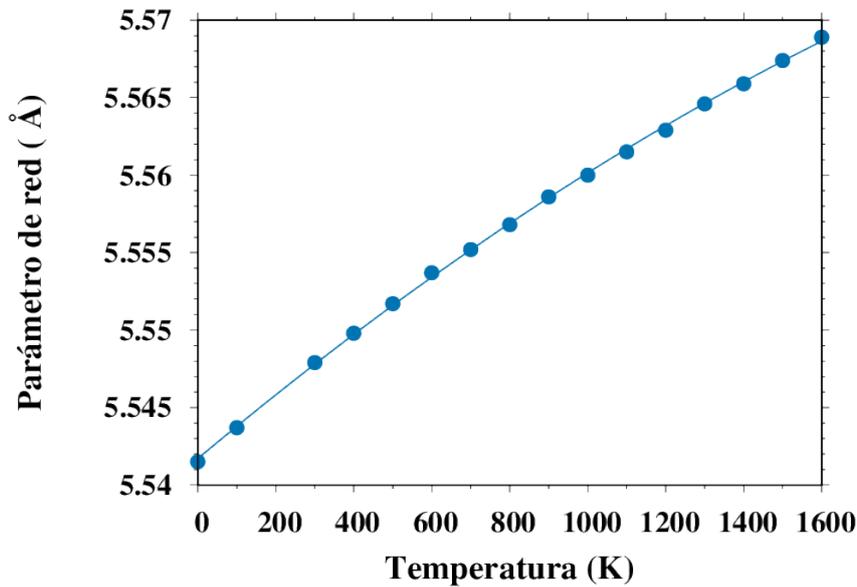


Figura 3.14: Parámetro de red vs temperatura para SiGe con SW(N + P)-Lewis [38]. La línea continua de la gráfica muestra la línea de ajuste de los valores.

### 3.2.2. Temperatura de fusión de SiGe

En el cálculo de la temperatura de fusión no podemos establecer datos experimentales claros, debido a que la mayoría de los artículos que hablan sobre el SiGe, interpolan los datos de la temperatura de fusión de Si y Ge, de modo que la temperatura de fusión es:

$$T_m^{SiGe} = \frac{1}{2} T_m^{Si} + \frac{1}{2} T_m^{Ge} \quad (3.1)$$

A continuación en la tabla 3.6 se presentan los datos según SW(Nurminen+Posselt)-Lewis y Ethier [33, 34, 39] y Tersoff [23].

SiGe	Tersoff	SW(Nurminen+Posselt)-Lewis y Ethier
Temp. de fusión / K	$2516.4 \pm 0.2$	$1568.4 \pm 0.13$

Tabla 3.6: Temp. de fusión para SiGe según las reglas de mezcla de Lewis y Ethier y Tersoff.

El resultado obtenido para SiGe en la tabla 3.6 de acuerdo a la regla de mezcla según Lewis y Ethier, deberá ser de media un 6.45% mayor que el valor experimental, si tenemos en cuenta la desviación por separado del Si y el Ge en el cálculo de la temperatura de fusión de acuerdo a las tablas 3.3 y 3.4. Luego nuestra temperatura de fusión experimental debería ser aproximadamente 1473.5 K para SW(N+P)-Lewis y Ethier.

En la figura 3.15 se representa el diagrama de fases experimental del SiGe [49] en función de la composición, observando que por encima de la línea roja tan solo coexiste SiGe líquido y por debajo de la azul tan solo coexiste SiGe cristal. En la zona intermedia hay una coexistencia de fases líquido y cristal, y se puede observar que es una zona amplia donde puede darse la separación entre fases. En esta figura 3.15 hemos representado el valor obtenido para SiGe con SW teniendo en cuenta el error promedio cometido en el cálculo de la temperatura de fusión del Si y el Ge (1473.5 K), observando que el valor obtenido concuerda perfectamente con los resultados experimentales.

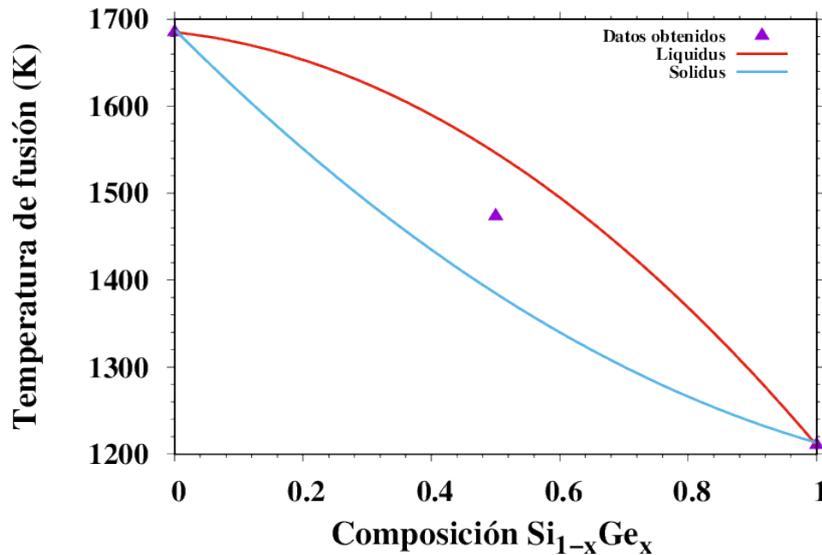


Figura 3.15: Temperatura de fusión experimental según la composición de SiGe [49].

### 3.2.3. Energía de mezcla de SiGe

Una vez planteadas las diferentes magnitudes nos planteamos cual es la energía necesaria para mezclar Si y Ge. El procedimiento en este caso será crear una disposición de átomos de Si y Ge de forma aleatoria [50] con estructura Zinc-Blenda. Anteriormente habíamos empleado siempre estructuras de tipo Zinc-Blenda ordenadas como la de la figura 3.1, pero ahora observaremos lo que ocurre si la disposición de los átomos es aleatoria como plantean Schilz y Romanenko [50].

El cálculo de la energía de mezcla se hará simulando diferentes celdas con una determinada composición de átomos. Los programas empleados se pueden revisar en el CD (ver *Apéndice A*), y son iguales que los de la sección 3.1.1, a excepción que el número de átomo de Si y Ge está limitado por un algoritmo.

La energía de mezcla (ecuación 3.2) será la diferencia entre la energía cohesiva a 0 K de los productos menos la energía cohesiva de la mezcla, dado que los productos por separado tienen más energía.

$$\Delta H = E(Si_xGe_{1-x}) - xE(Si) - (1-x)E(Ge) \quad (3.2)$$

Los resultados de la figura 3.16 representan la energía necesaria para conseguir una muestra de SiGe con una composición dada. Como se observa la energía necesaria cuando la composición es solo de Si o Ge es cero, mientras que según la composición varía es necesario un aporte energía que varía en forma de U invertida, con un máximo cuando la composición de Si y Ge es la misma. Lo que significa que es ligeramente más favorable tener separación de fases que SiGe.

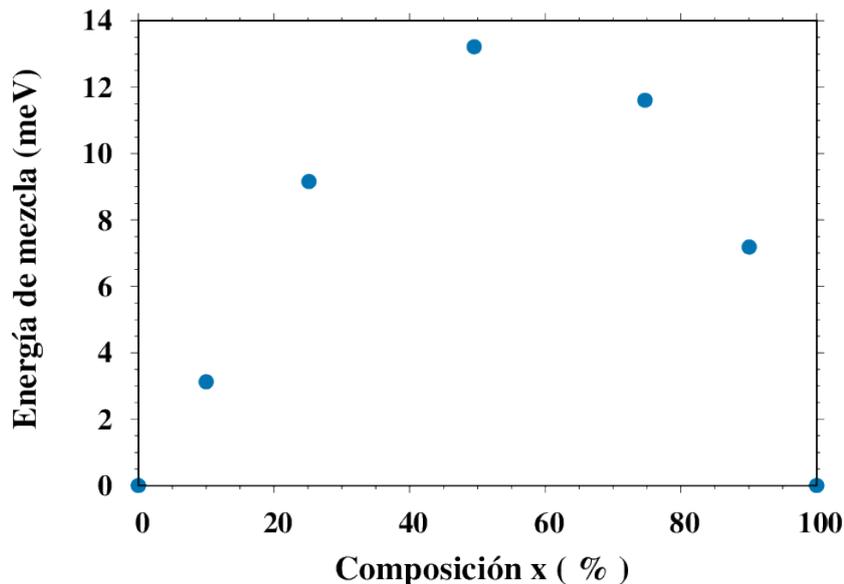


Figura 3.16: Energía necesaria para la mezcla de  $Si_xGe_{1-x}$  según SW-Posselt y SW-Nurminen para Si y Ge respectivamente.

### 3.3. Constantes elásticas

Son parámetros que caracterizan el comportamiento elástico de un material. En este apartado se muestran las constantes elásticas del Si y el Ge para 300 K al encontrar tan solo datos experimentales para 300 K. En el *Apéndice B* se pueden observar las constantes elásticas para 0 K y otras parametrizaciones.

Las simulaciones empleadas tienen como objetivo crear deformaciones de la celda en diferentes direcciones, aplicando un esfuerzo cortante, para después calcular el cambio en el tensor de tensiones, una vez aplicado el esfuerzo. Los códigos empleados en este apartado se encuentran en el CD (ver *Apéndice A*), en ellos se calculan los 21 elementos posibles del tensor de rigidez, demostrando que tan solo  $C_{11} = C_{22} = C_{33}$ ,  $C_{12} = C_{13} = C_{23}$  y  $C_{44} = C_{55} = C_{66}$ , tienen un valor finito y distinto de cero. Por eso se ha calculado el valor promedio y la desviación típica de las tres diferentes constantes, con el objetivo de dar un resultado más riguroso. En cambio las constantes elásticas restantes también deben cumplir que  $C_{14} = C_{15} = C_{16}$ ,  $C_{24} = C_{25} = C_{26}$ ,  $C_{34} = C_{35} = C_{36}$  y  $C_{45} = C_{46} = C_{56}$ , a diferencia de que su valor es cero [51].

A continuación se muestran las constantes elásticas para Si y Ge en las tablas 3.7 y 3.8 respectivamente. Los resultados obtenidos para Si no presentan un buen acuerdo con los experimentales para las constantes elásticas  $C_{12}$  y  $C_{44}$  de acuerdo a los datos de la tabla 3.7. Aunque para  $C_{11}$  el potencial de SW-Nurminen es el que mejor resultado genera.

	$C_{11}$ / GPa	$C_{12}$ / GPa	$C_{44}$ / GPa
Experimental [23, 44, 45, 59]	166	64	80
Tersoff [23]	$138,12 \pm 0,3$	$73,7 \pm 0,2$	$67,6 \pm 0,5$
Desv. (%)	16.8	15.15	15.5
SW [24]	$149,3 \pm 0,4$	$76,8 \pm 0,2$	$56,10 \pm 1,4$
Desv. (%)	10.06	20	29.9
SW-Nurminen [33]	$159,3 \pm 0,3$	$81,6 \pm 0,2$	$59,7 \pm 1,7$
Desv. (%)	4.04	27.5	25.4

Tabla 3.7: Constantes elásticas de Si obtenidos con el potencial Tersoff, SW y SW-Nurminen a  $T = 300$  K. Debajo de cada potencial se muestra el error relativo en valor absoluto respecto del valor experimental.

En la tabla 3.8 el potencial de Tersoff [23] es el que presenta mejores resultados para las tres constantes elásticas. El potencial de SW [25], da buenos resultados para  $C_{11}$  y  $C_{12}$ , mientras que el potencial de SW-Posselt [34] que se escogió para describir el SiGe muestra unos resultados bastante desviados para las constantes  $C_{12}$  y  $C_{44}$ .

	$C_{11}$ / GPa	$C_{12}$ / GPa	$C_{44}$ / GPa
Experimental [23, 44, 45, 59]	128	48	67
Tersoff	$134,2 \pm 0,07$	$44,6 \pm 0,05$	$64,5 \pm 1,12$
Desv. (%)	4.8	7.08	3.7
SW	$135,7 \pm 0,03$	$51,2 \pm 0,04$	$58,6 \pm 1,3$
Desv. (%)	6.016	6.7	12.5
SW-Posselt	$115,8 \pm 0,12$	$61,2 \pm 0,08$	$43,2 \pm 1,6$
Desv. (%)	9.5	27.5	35.5

Tabla 3.8: Constantes elásticas de Ge obtenidos de Tersoff, SW y SW-Posselt. Debajo de cada potencial se muestra el error relativo en valor absoluto respecto del valor experimental.

En la tabla 3.9 se observa que el potencial de Tersoff muestra unos resultados bastante favorables con unas desviaciones menores al 8% en comparación con los resultados experimentales. Sin embargo el potencial de SW con las parametrizaciones de Nurminen y Posselt no aporta resultados correctos para las constantes  $C_{12}$  y  $C_{44}$ . Los resultados de la tabla 3.9 nos muestran que el potencial de SW no es el que mejor resultados da para las magnitudes de SiGe, sino que el de Tersoff también se puede usar.

	$C_{11}$ / GPa	$C_{12}$ / GPa	$C_{44}$ / GPa
Experimental [52, 59]	147.1	56.9	73.2
Tersoff	$135,9 \pm 0,2$	$57,7 \pm 0,1$	$68,4 \pm 1,7$
Desv.	7.6	1.4	6.6
SW (N + P) - Lewis	$135,2 \pm 0,2$	$70,5 \pm 0,1$	$51,7 \pm 1,7$
Desv.	8.07	23.9	29.4

Tabla 3.9: Constantes elásticas SiGe obtenidos de Tersoff y SW. Debajo de cada potencial se muestra el error relativo en valor absoluto respecto del valor experimental.

### 3.3.1. Propiedades elásticas

Las propiedades elásticas que se han calculado de forma complementaria son el módulo de compresibilidad ( $K$ ), el módulo de cizalladura ( $C$ ) y el radio de Poisson ( $\sigma_0$ ). Estas propiedades mantienen una relación con las constantes elásticas.

$$K = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} \quad C = \frac{(C_{11} - C_{12})}{2} \quad \sigma_0 = \frac{C_{12}}{(C_{11} + C_{12})} \quad (3.3)$$

En la tabla 3.10 al igual que para las constantes elásticas de Si los resultados no son muy buenos para las distintas parametrizaciones, a excepción del módulo de compresibilidad que para Tersoff y SW tiene un error pequeño.

	K / GPa	C / GPa	$\sigma_0$
Experimental [44, 45, 59]	98	52	0,28
SW [24]	100.9	36.3	0.3
Desv. (%)	3.0	30.3	21.3
SW-Nurminen [33]	107.5	38.9	0.3
Desv. (%)	9.7	25.3	20.9
Tersoff [23]	95.2	32.2	0.3
Desv. (%)	2.9	38.11	24.3

Tabla 3.10: Propiedades elásticas de Si obtenidos con Tersoff, SW y SW-Nurminen. Debajo de cada potencial se muestra el error relativo en valor absoluto respecto del valor experimental.

En la tabla 3.11 los valores experimentales, confirman que para Ge las parametrizaciones de Tersoff ajustan correctamente a las tres propiedades. El resto en general sobrestiman el valor de las propiedades, aunque las parametrizaciones de SW dan buenos resultados para  $C$  y  $\sigma_0$ .

	K / GPa	C / GPa	$\sigma_0$
Experimental [44-46, 53, 59]	71.3	41	0.26
SW [25]	79.4	42.2	0.3
Desv. (%)	11.3	3.0	5.4
Posselt [34]	79.4	27.3	0.3
Desv. (%)	11.4	33.4	32.9
SW-2 [35]	79.0	28.4	0.3
Desv. (%)	10.7	30.8	30.6
Tersoff [23]	73.5	43.3	0.3
Desv. (%)	0.03	0.06	0.03

Tabla 3.11: Propiedades elásticas de Ge para SW, SW-Posselt y Tersoff. Debajo de cada potencial se muestra el error relativo en valor absoluto respecto del valor experimental.

Los valores de la tabla 3.12 para SiGe son mejores para Tersoff que para SW(N + P)-Lewis como se puede observar. Demostrando que el potencial de SW no es el que mejor resultados da para las magnitudes de SiGe, sino que el de Tersoff también se puede usar.

	K / GPa	C / GPa	$\sigma_0$
Experimental [44, 45, 59]	86.5	45.7	0.28
Tersoff [23]	83.8	39.1	0.3
Desv	3.14	14.3	6.4
SW(N + P)-Lewis [33, 34, 38]	92.0	32.4	0.3
Desv	6.4	29.10	22.3

Tabla 3.12: Propiedades elásticas para SiGe obtenidos con Tersoff y SW(N + P)-Lewis. Debajo de cada potencial se muestra el error relativo en valor absoluto respecto del valor experimental.

## 3.4. Resumen

En este capítulo se ha explicado cómo se obtienen los valores del parámetro de red, energía cohesiva y temperatura de fusión para el Si y el Ge, observando que las parametrizaciones de SW-Nurminen y SW-Posselt son las que mejor describen las estructuras de Si y Ge, respectivamente. El potencial de Tersoff se ha determinado que no es muy adecuado para la temperatura de fusión de acuerdo a los resultados obtenidos en las tablas 3.3, 3.4 y 3.6. Estos cálculos se han llevado a cabo con la intención de determinar las magnitudes para el SiGe con las reglas de mezcla de Lewis y Ethier, por su consistencia respecto a las de Laradji, a pesar de que los resultados para el parámetro de red y la energía cohesiva no son muy diferentes.

Estos resultados se han enviado a la conferencia española sobre dispositivos electrónicos (CDE), que tendrá lugar del 14 al 16 de Noviembre de 2018 en Salamanca, el Abstract enviado se puede observar en el *Apéndice C*. Aunque a la fecha en que se redactó esta memoria no se conoce si se ha aceptado la contribución o no.

Finalmente se han presentado los valores de las constantes elásticas y las propiedades elásticas del Si, Ge y SiGe, observando que el potencial de Tersoff en líneas generales es mejor que el de SW.



# Capítulo 4

## Estabilidad de Superficies

En este capítulo se muestra el comportamiento con la temperatura de las diferentes superficies tecnológicamente interesantes para Si, Ge y SiGe. El interés en comprender la estabilidad de la superficie es útil en el desarrollo de tecnologías dependientes de las superficies como la heteroepitaxia para dispositivos electrónicos y la fabricación de sistemas microelectromecánicos (MEMS) [54].

Los estudios observados hasta el momento no analizan la estabilidad sistemática de las superficies con la temperatura, p. ej. en el caso de Nurminen et al [33] analizan las reconstrucciones de las superficies de Si (100) a 116 K y 812 K, y las distancias interatómicas en la superficie hasta una temperatura de unos 1200 K. En su estudio utilizan simulaciones Monte Carlo, por lo que la dinámica atómica no se recoge en ellas. Por eso era necesario mostrar un estudio más definido de las superficies de Si y Ge, para complementar los proyectos del grupo Multiscale Materials Modeling (MMM) de la UVa. En el que hay proyectos que investigan la optimización del crecimiento epitaxial, y para ello es necesario conocer cómo se comportan las superficies.

La superficie se puede preparar cortando el cristal en una cierta orientación, pero durante la creación de la superficie, se cortará al menos un enlace por átomo, este enlace se denomina “dangling bond” (enlace libre). Los “dangling bond” hacen que la superficie sea inestable y son los responsables de un aumento en la energía de superficie. Una reducción en el número de “dangling bond” minimiza esta energía y es la fuerza impulsora de la relajación y reconstrucción de las superficies.

Con el desplazamiento atómico, los átomos buscan nuevas posiciones para reducir el número de enlaces libres. Esta reconstrucción de una superficie implica un cambio en la superficie de la celda unidad, en comparación con una superficie ideal o de gran tamaño, porque cambia la periodicidad y la simetría de la superficie [55].

Nuestro objetivo se centra en determinar el rango de temperaturas que soportan las superficies, para determinar la temperatura máxima de simulación para estudiar procesos de difusión superficial.

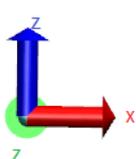
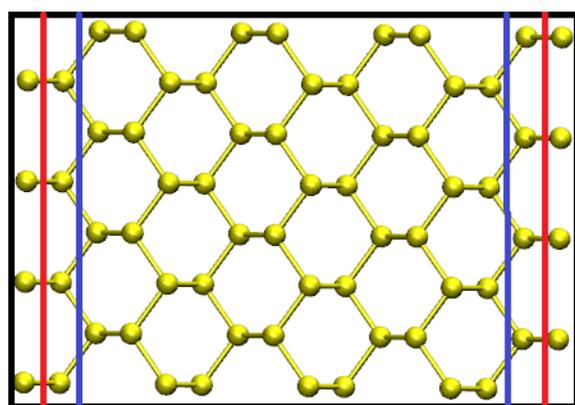
## 4.1. Geometría de superficies

Se examinarán las superficies con orientación (100) y (111) [56]. La superficie de Si (100) ha recibido particular atención por dos razones. En primer lugar, la mayoría de los dispositivos de Si se crecen sobre este sustrato y, en segundo lugar, porque tiene la reconstrucción más simple, en comparación con otras superficies de Si. La superficie de Si (111) a altas temperaturas conserva una superficie no reconstruida (1x1) con un enlace libre en cada átomo de la superficie. Mientras que a bajas temperatura, se transforma en una superficie reconstruida (7x7) [56, 58]. La transición es reversible, y la fase de baja temperatura (7x7) es una de las reconstrucciones más complejas que se han descubierto para las superficies.

Las celdas que emplearemos en las simulaciones se presentan en las figuras 4.1 y 4.2. En cada caso se especifica debajo de cada imagen la dirección de los ejes y los distintos átomos y capas estudiadas en cada celda. La distinción de zonas se realiza porque las capas más superficiales son las más vulnerables con la temperatura, y su desorden establecerá la temperatura máxima de procesado.

En las figuras 4.1.a y 4.1.b se presentan las superficies (100) sin reconstrucción superficial. En estas celdas hemos distinguido tres regiones, la primera es la superficie, formada por átomos con dos enlaces unidos, por debajo está la sub-superficie con todos los átomos enlazados y finalmente se considera el bulk que es el resto de los átomos de la celda. En las superficies de SiGe se observa que la superficie derecha e izquierda son distintas: en la superficie izquierda los átomos superficiales son de Si, en la sub-superficie de Ge y en el bulk tienen la periodicidad de capas Si-Ge; y en el caso de la superficie derecha ocurre lo contrario.

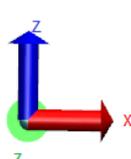
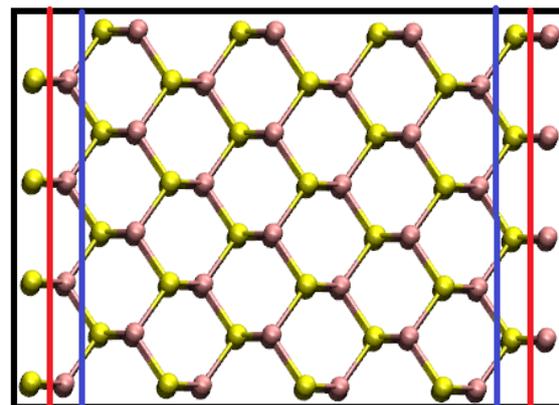
En las figuras 4.1.c y 4.1.d para la superficie (100) 2x1 de Si, Ge y SiGe se observan tres regiones al igual que en las figuras 4.1.a y 4.1.b con la diferencia de que los átomos de la superficie están ahora reconstruidos con tres enlaces unidos. La sub-superficie y el bulk permanecen inalterables respecto 4.1.a y 4.1.b.



X: [100]  
Y: [110]  
Z: [0-11]

3 regiones, 3 tipos de átomos  
Superficie  
Sub-superficie  
Bulk

(a) Celda de Si o Ge (100)



X: [100]  
Y: [110]  
Z: [0-11]

3 regiones, 6 tipos de átomos  
Superficie  
Sub-Superficie  
Bulk

● Silicio ● Germanio

(b) Celda de SiGe (100)

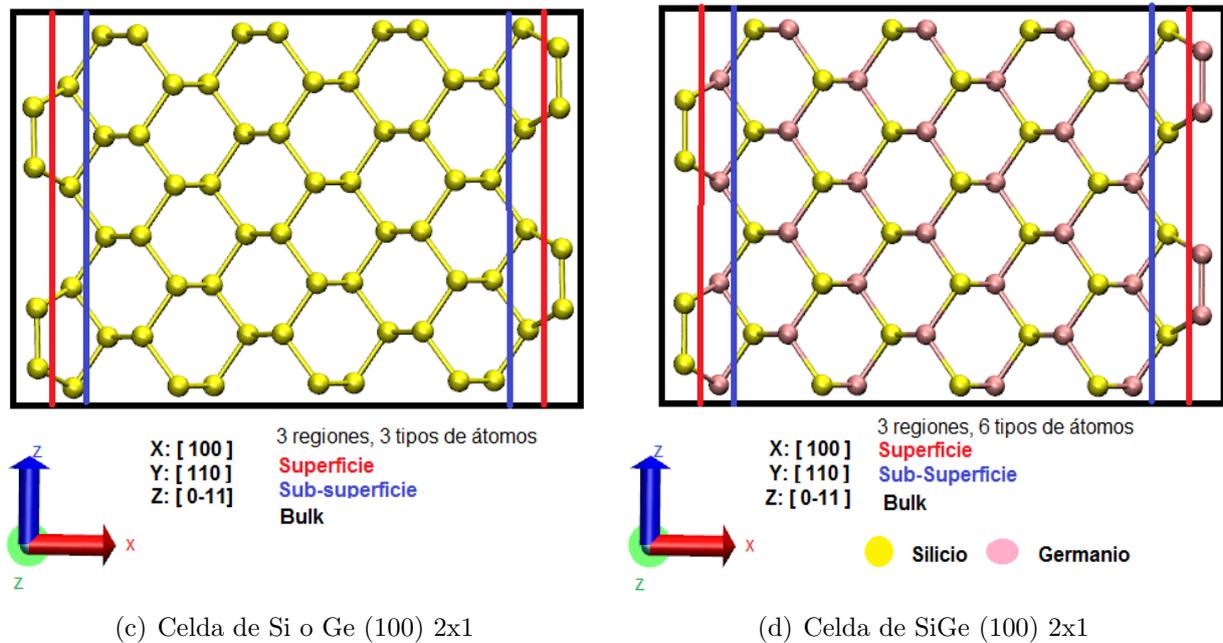
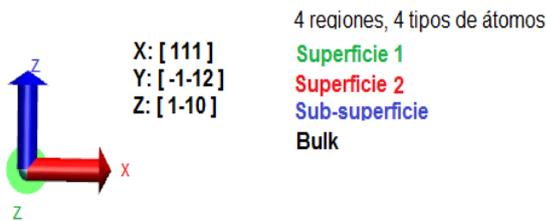
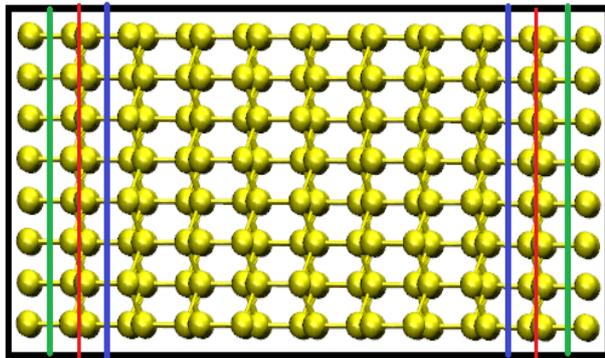


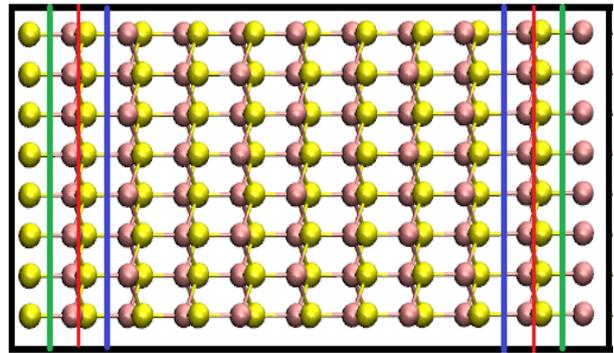
Figura 4.1: Superficies (100)

En las figuras 4.2.a y 4.2.b se observa la disposición que denominaremos “tipo A” para la superficie (111) de Si, Ge y SiGe, donde se observan cuatro regiones. Para el Si ( ó el Ge) la primera superficie está compuesta por un átomo con tan solo un enlace unido a los átomos de la sub-superficie. La intención de situar este átomo con tres enlaces libres es conseguir que se una a otros átomos y formar reconstrucciones. Estos átomos tendrán una movilidad alta, por eso se consideran los de la capa inferior (superficie 2) y los siguientes (sub-superficie). La superficie izquierda y derecha son idénticas. En la superficie de SiGe tenemos las mismas regiones, con la particularidad de que en la superficie izquierda los átomos de la superficie 1 son de Si, los de la superficie 2 de Ge, los de la sub-superficie de Si, y los del bulk tienen la periodicidad Ge-Si. En el caso de la superficie derecha el tipo de átomos de cada capa cambia.

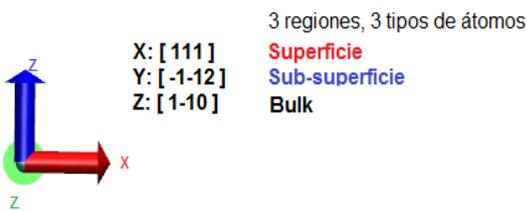
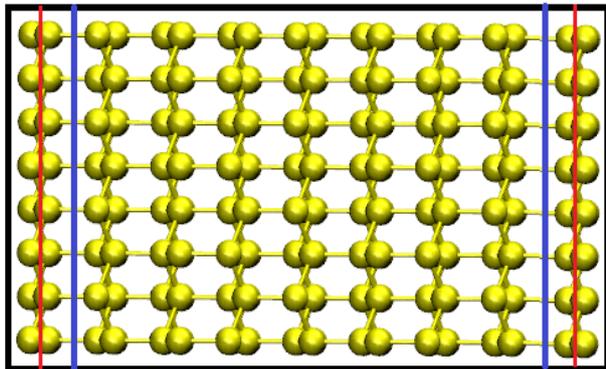
En las figuras 4.2.c y 4.2.d se observa la disposición que denominaremos “tipo B” para la superficie (111) de Si, Ge y SiGe, observando tres regiones en comparación con las figuras 4.2.a y 4.2.b, porque los átomos de la superficie 1 solo tienen un enlace libre que permite a la superficie tener una mayor estabilidad. La sub-superficie y el bulk son las capas restantes, para el Si las superficies derecha e izquierda son idénticas a diferencia de para el SiGe que ocurre lo mismo que se explicó en las figuras de 4.1.b y 4.1.d.



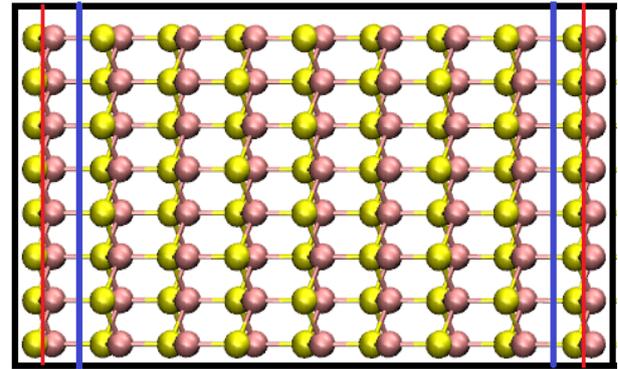
(a) Celda de Si o Ge (111) tipo A



(b) Celda de SiGe (111) tipo A



(c) Celda de Si o Ge (111) tipo B



(d) Celda de SiGe (111) tipo B

Figura 4.2: Superficies (111)

## 4.2. Metodología

Las códigos empleados en las simulaciones se pueden observar en el CD (ver *Apéndice A*), y se llevan a cabo mediante potenciales empíricos en una celda de simulación de dimensiones 10x16x20 unidades de red en las direcciones espaciales (x, y, z) respectivamente. En la celda se aplican condiciones periódicas en todas las direcciones espaciales.

Las diferentes celdas de las figuras 4.1 y 4.2 se crean mediante unos códigos en C que se puede ver en el *Apéndice C*. Una vez descrita la celda, las posiciones se leen con LAMMPS, donde al conjunto de las partículas se les da una distribución de velocidades térmica, termalizando toda la superficie a una temperatura fija y rescalando las velocidades atómicas cada mil pasos en caso de que haya una desviación superior a 5 K respecto a la temperatura estipulada.

Este proceso se realiza durante un millón de pasos, y ahora la constante de tiempo es de 0.0005 fs. Finalmente observaremos la disposición de los átomos de la superficie tras el termalizado con VMD, que es un programa de modelado molecular y visualización de estructuras, y determinaremos el límite en el que la superficie se desordena, o incluso se rompe.

En las diferentes simulaciones se analiza el desplazamiento cuadrático medio (MSD) para monitorizar la estabilidad de la superficie a nivel atómico [60]. El MSD se calcula como:

$$MSD(t) = \sum_{i=1}^N \frac{|r_i(t) - r_i(0)|^2}{N} \quad (4.1)$$

con N el número de átomos del grupo analizado, y  $r_i(t)$  la posición del átomo i en el tiempo t.

Analizamos el MSD de los distintos grupos de cada celda de simulación en función del tiempo a diferentes temperaturas. De tal manera que si el MSD es constante no hay movimiento atómico, si el MSD evoluciona a saltos hay movimientos aislados de átomos y si el MSD aumenta de forma continua hay movimiento de muchos átomos y por lo tanto la superficie está desordenada.

La observación de las configuraciones atómicas al final de cada simulación permite contrastar el desorden de la superficie con el MSD, además de observar si aparece algún tipo de reconstrucción en la superficie.

En las siguientes secciones se presentan los datos para Si, Ge y SiGe. Inicialmente para cada material se presenta una tabla resumen en la que se relaciona el comportamiento de la superficie para cada orientación con la temperatura en función de la temperatura de fusión,  $T_m$ . En la tabla se indica mediante símbolos si la superficie permanece plenamente ordenada ( $\checkmark$ ), si más o menos está bien ( $\sim$ ) o si está desordenada (X).

Después, se adjunta la configuración atómica de la superficie derecha e izquierda de la muestra y el MSD, para cada una de las cuatro superficies estudiadas. El hecho de distinguir entre la superficie derecha y la izquierda será especialmente relevante para el SiGe.

### 4.3. Resultados para Si

El potencial empírico empleado para las distintas superficies de Si es el de SW-Nurminen [33], de acuerdo a la información expuesta en el apartado 3.3. En la tabla 4.1 se observa que la superficie más estable con la temperatura es la (100) 2x1, mientras que la (111)-A es la más inestable al tener un átomo en la superficie 1 con tres enlaces libres. Sin embargo la (111) 2x1 a pesar de tener los mismos enlaces libres que la (100) 2x1 se desordena en torno a 1400-1500 K, al igual que la (100).

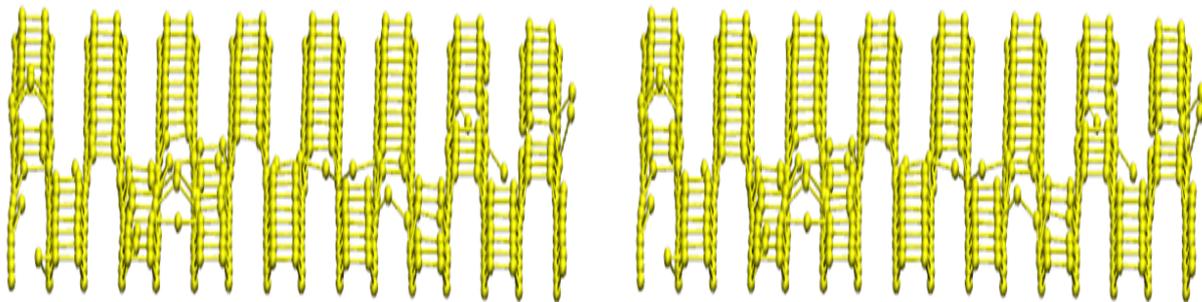
	0.61 T <sub>m</sub>	0.72 T <sub>m</sub>	0.78 T <sub>m</sub>	0.83 T <sub>m</sub>	0.89 T <sub>m</sub>	0.95 T <sub>m</sub>	1 T <sub>m</sub>
(100)	✓	✓	✓	~	X	X	X
(100) 2x1	✓	✓	✓	✓	✓	✓	X
(111)-A	✓	✓	X	X	X	X	X
(111)-B	✓	✓	✓	X	X	X	X

Tabla 4.1: Tabla resumen de la estabilidad para el Si con una T<sub>m</sub> = 1796.11 K.

Las superficie derecha e izquierda de la celda para el Si tienen comportamientos análogos, por lo que no se hará distinción entre ellas.

A continuación se muestran los resultados para las temperaturas en torno a la que se degrada cada superficie.

#### 4.3.1. Superficie (100)



(a) Configuración atómica superficie (100) izquierda. (b) Configuración atómica superficie (100) derecha.

Figura 4.3: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.78 T<sub>m</sub> (T = 1400 K).

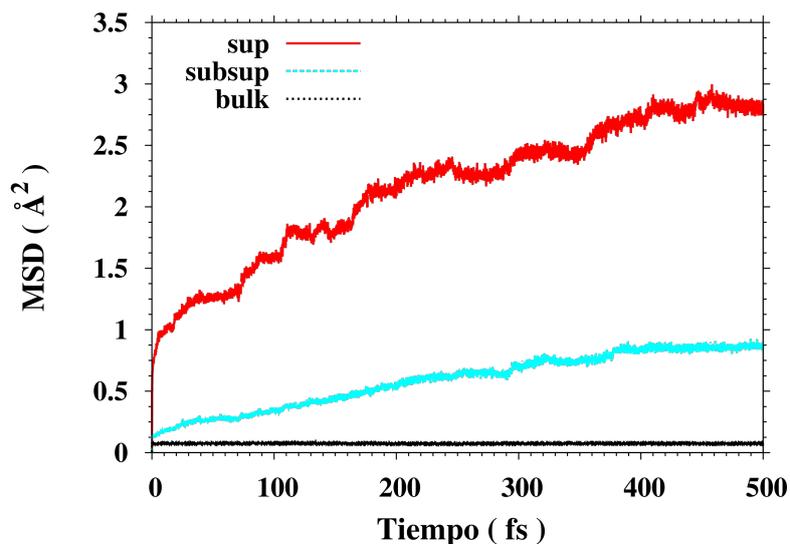
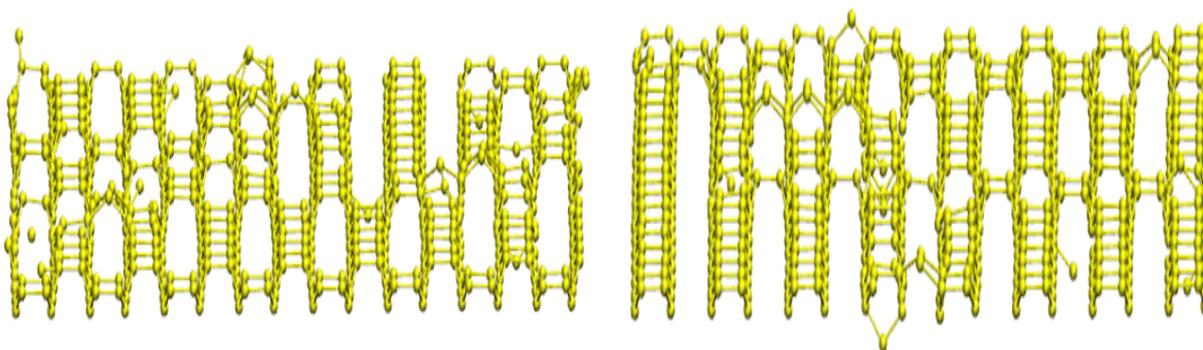


Figura 4.4: MSD para superficie (100) de Si a 0.78 Tm ( $T = 1400$  K).

Para 1400 K (0.78 Tm) en la figura 4.3 se observa que la reconstrucción de los átomos superficiales es de tipo 2x1. En la figura 4.4 el MSD va a saltos, es decir el movimiento individual de los átomos en la superficie aumenta con el tiempo, pero el valor máximo del MSD no es muy alto como para suponer que la superficie tiene un desorden relevante.



(a) Configuración atómica superficie (100) izquierda. (b) Configuración atómica superficie (100) derecha.

Figura 4.5: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.83 Tm ( $T = 1500$  K).

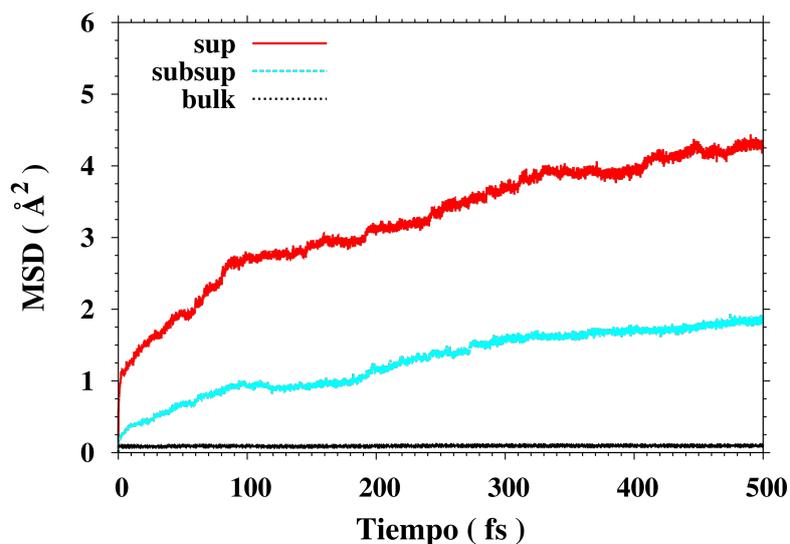
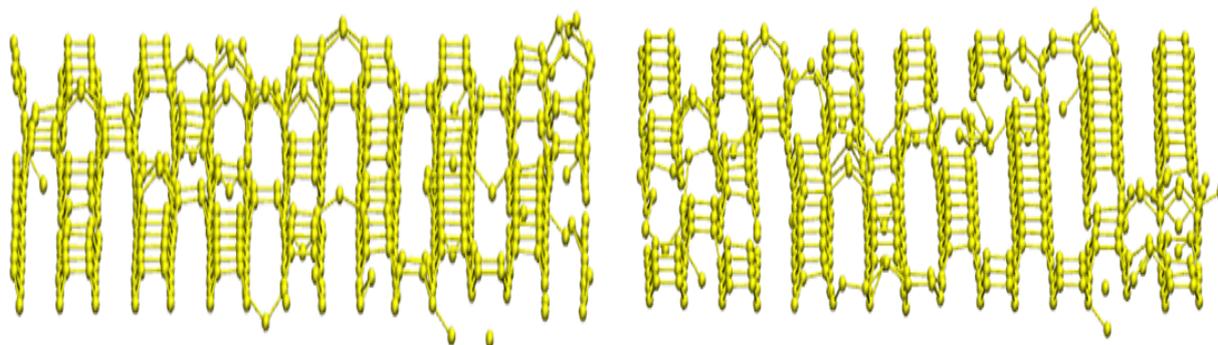


Figura 4.6: MSD para superficie (100) de Si 0.83 Tm ( $T = 1500$  K).

Para 1500 K (0.83 Tm), en la figura 4.5 se observa una reconstrucción superficial de tipo 2x1. El MSD en la figura 4.6 tiene un aumento inicial hasta 100 fs que indica la reconstrucción 2x1, después el MSD aumenta a saltos, indicando el movimiento individual de los átomos en la superficie.



(a) Configuración atómica superficie (100) izquierda. (b) Configuración atómica superficie (100) derecha.

Figura 4.7: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.89 Tm ( $T = 1600$  K).

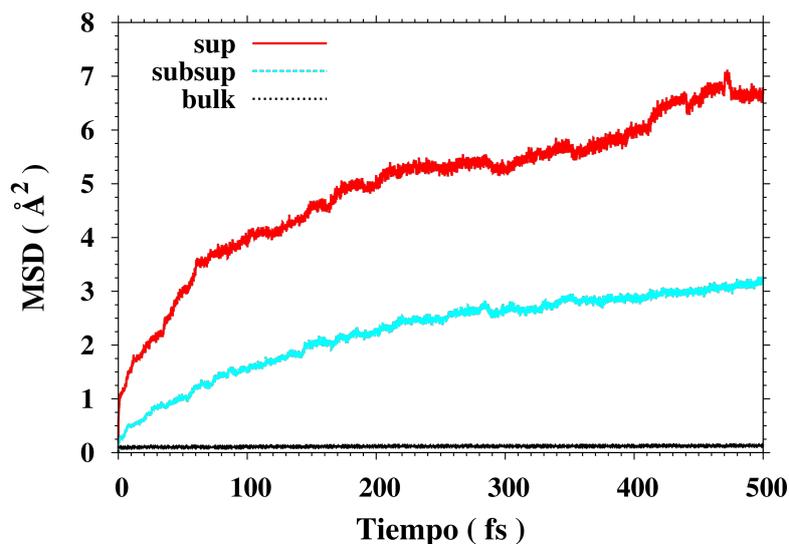
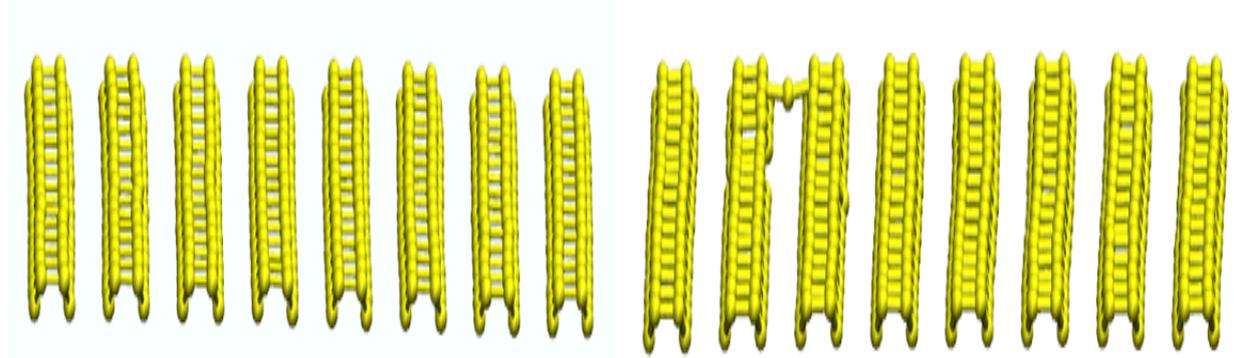


Figura 4.8: MSD para superficie (100) de Si a 0.89 Tm ( $T = 1600$  K).

Para 1600 K (0.89 Tm), la reconstrucción de la superficie continua siendo de tipo 2x1 como se observa en la figura 4.7, aunque comienza a estar muy desordenada. El valor del MSD continua creciendo a medida que aumenta el tiempo, tanto para los átomos superficiales, como para los de la sub-superficie de acuerdo a lo que se observa en la figura 4.8. Mientras que los átomos del bulk permanecen inmóviles

En definitiva, en la superficie (100) se puede ver en las figuras 4.4, 4.6 y 4.8 que por debajo de la temperatura límite (entre 1500 K y 1600 K) los átomos de la superficie se unen, formando la reconstrucción 2x1. Por encima de estas temperaturas la superficie se degrada.

### 4.3.2. Superficie (100) 2x1



(a) Configuración atómica superficie (100) 2x1 izquierda. (b) Configuración atómica superficie (100) 2x1 derecha.

Figura 4.9: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.89 Tm ( $T = 1600$  K).

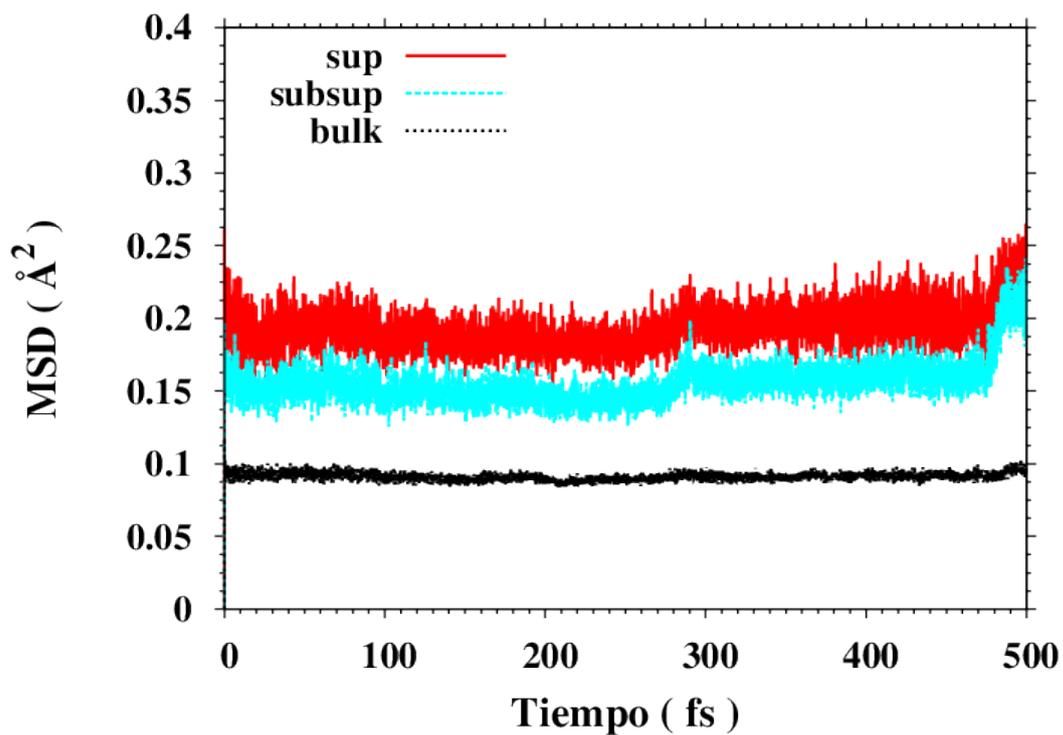
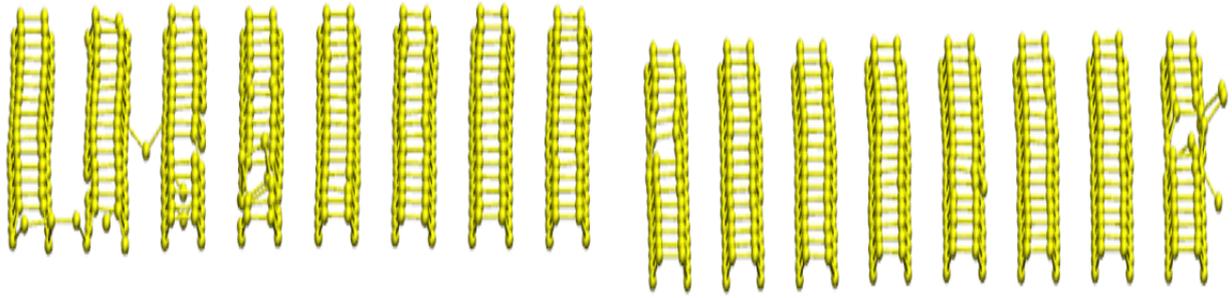


Figura 4.10: MSD para superficie (100) 2x1 de Si a 0.89 Tm ( $T = 1600$  K).

Para 1600 K (0.89 Tm), la superficie según las figuras 4.9 y 4.10 está perfecta. Observando que el MSD es constante y tiene un valor de  $0.2 \text{ \AA}^2$ .



(a) Configuración atómica superficie (100) 2x1 iz- (b) Configuración atómica superficie (100) 2x1 derecha.

Figura 4.11: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.95 Tm ( $T = 1700$  K).

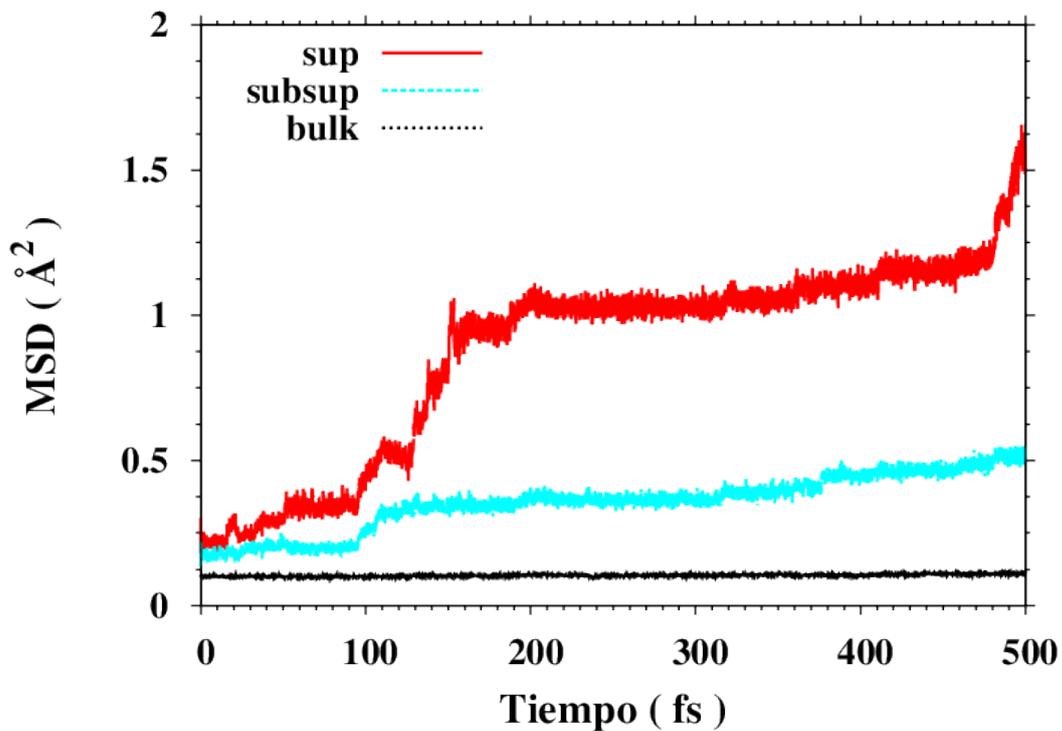
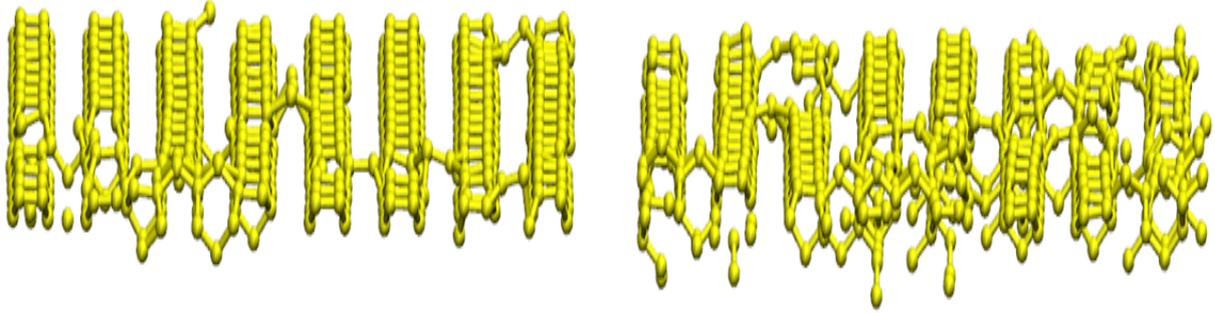


Figura 4.12: MSD para superficie (100) 2x1 de Si a 0.95 Tm ( $T = 1700$  K).

Para 1700 K (0.95 Tm), en las figuras 4.11 y 4.12 se observa que la superficie está bien ordenada, a excepción de algún átomo puntual. El MSD varía saltos con el tiempo, en concreto presenta un salto entre 100 fs y 200 fs, que significa un aumento en la movilidad de los átomos superficiales.



(a) Configuración atómica superficie (100) 2x1 izquierda. (b) Configuración atómica superficie (100) 2x1 derecha.

Figura 4.13: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 1 Tm ( $T = 1800$  K).

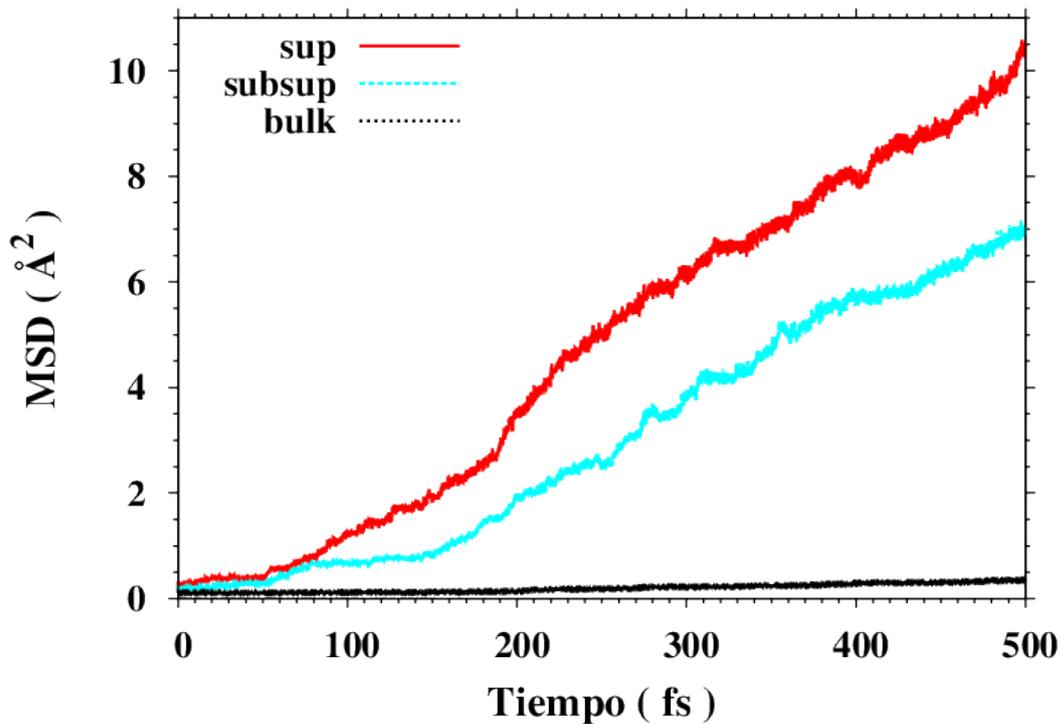
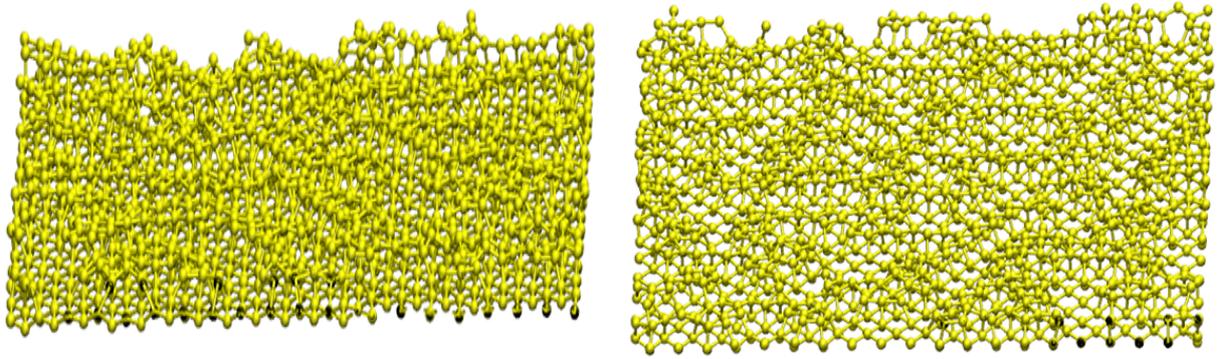


Figura 4.14: MSD para superficie (100) 2x1 de Si a 1 Tm ( $T = 1800$  K).

Para 1800 K (1 Tm), la superficie está desordenada, y el MSD aumenta de forma abrupta a partir de 50 fs para la superficie, y a partir de 120 fs para la sub-superficie, indicando una alta movilidad superficial de acuerdo a la figura 4.14. Mientras que los átomos del bulk permanecen inmóviles.

En resumen, en la superficie (100) 2x1 se puede ver en las figuras 4.10, 4.12 y 4.14 del MSD, que la superficie está perfecta hasta temperaturas de 1700 K. Sin embargo para temperaturas superiores a 1700 K la superficie se empieza a desordenar. Luego entre 1700 K y 1800 K está la temperatura límite de la superficie de Si(100) 2x1.

### 4.3.3. Superficie (111) tipo A



(a) Configuración atómica superficie (111)-A izquierda (b) Configuración atómica superficie (111)-A derecha

Figura 4.15: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.61 Tm ( $T = 1100$  K).

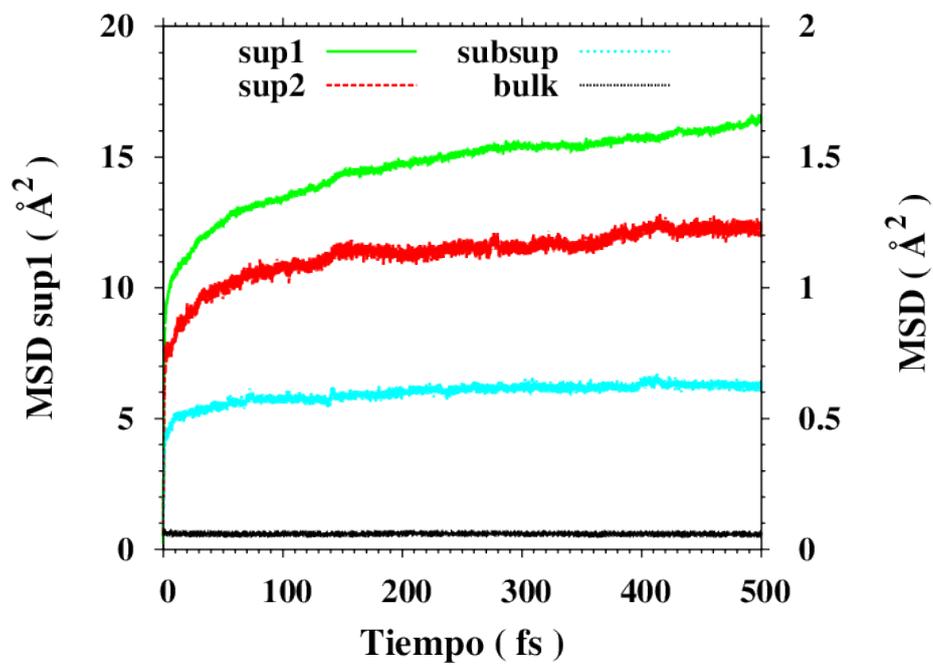
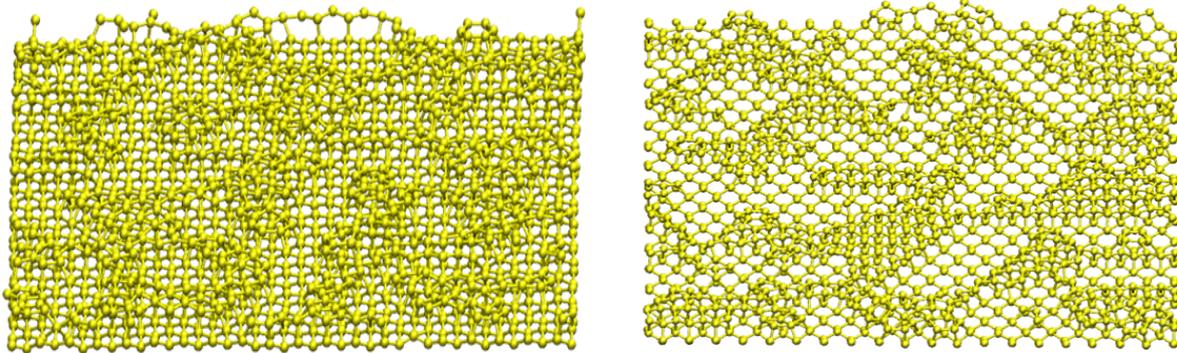


Figura 4.16: MSD para superficie (111)-A de Si a 0.61 Tm ( $T = 1100$  K).

Para 1100 K (0.61 Tm), en las figuras 4.15 y 4.16 se observa un alto desorden en la superficie 1. Aunque valoraremos la temperatura de procesamiento en función de cuando empieza la superficie 2 a desordenarse, que en este caso se observa en el eje derecho de la figura 4.15 que el MSD es constante con el tiempo.



(a) Configuración atómica superficie (111)-A izquierda. (b) Configuración atómica superficie (111)-A derecha.

Figura 4.17: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.72 Tm ( $T = 1300$  K).

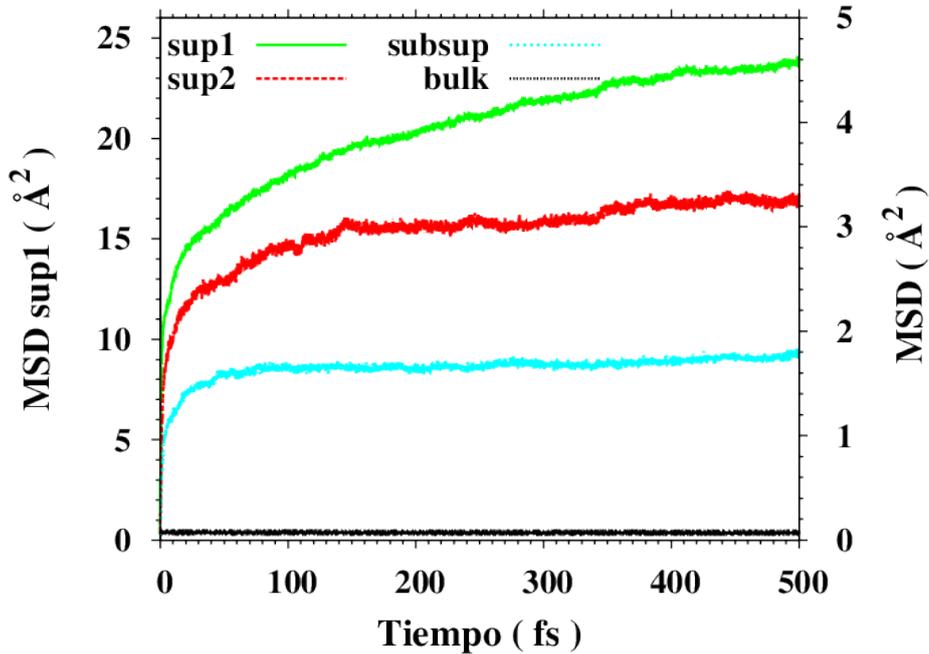
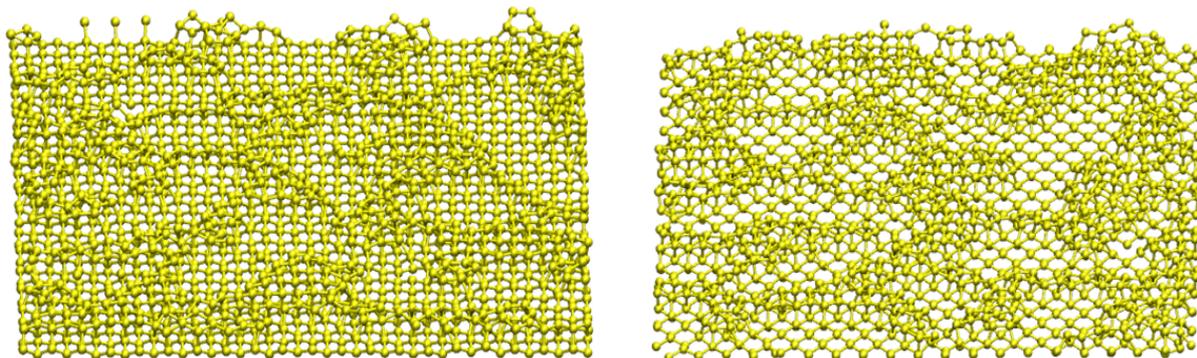


Figura 4.18: MSD para superficie (111)-A de Si a 0.72 Tm ( $T = 1300$  K).

Para 1300 K (0.72 Tm) se puede ver en las figuras de 4.17 que tiene lugar una serie de agrupaciones en los átomos de la superficie 1, pero no se aprecia correctamente como para poder asegurar el tipo de reconstrucción. Por lo demás los átomos libres superficiales tienen una alta movilidad, mientras que el resto como se observa en la figura 4.18 están ordenadas.



(a) Configuración atómica superficie (111)-A izquierda. (b) Configuración atómica superficie (111)-A derecha.

Figura 4.19: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.78 Tm ( $T = 1400$  K).

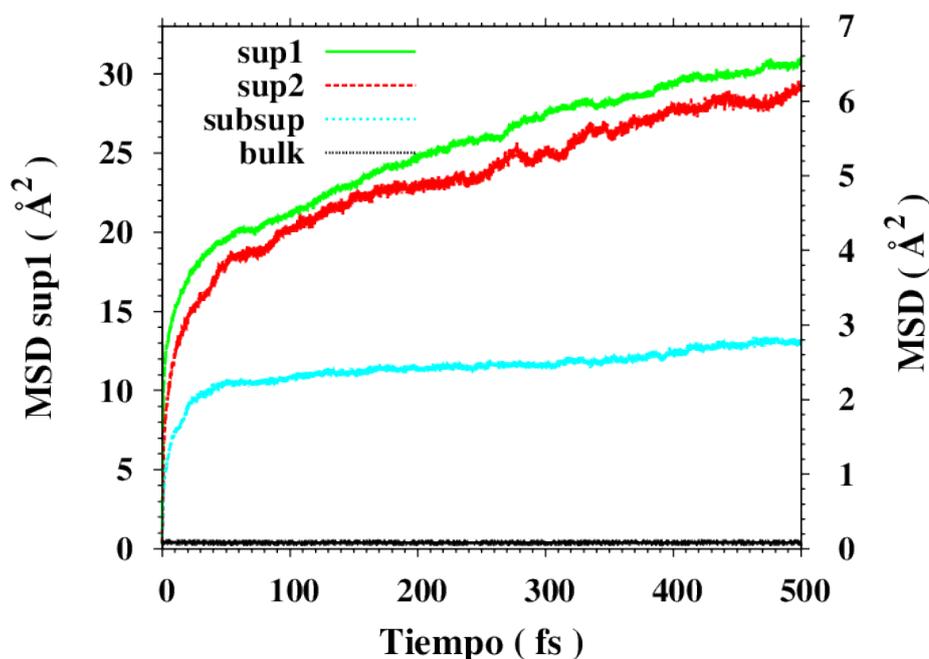
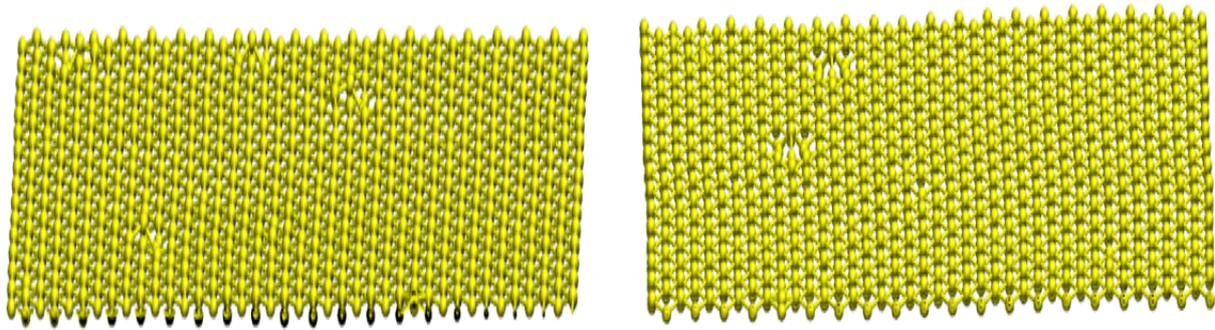


Figura 4.20: MSD para superficie (111)-A Si a 0.78 Tm ( $T = 1400$  K).

Para 1400 K (0.78 Tm) también se observa en las figuras de 4.19 esa tendencia agruparse entre los átomos, mientras que ahora la superficie 2 se empieza a desordenar según la figura 4.20, lo que indica que por encima de esta temperatura la superficie comienza a degradarse. Mientras que los átomos del bulk permanecen inmóviles.

En la superficie (111) tipo A, se puede observar que los átomos superficiales tienen una alta movilidad por el MSD tan alto, y a medida que aumentamos la temperatura se puede ver en las figuras 4.17 y 4.19 como los átomos presentan una cierta tendencia a agruparse de una determinada manera, pero no llegamos a observar ninguna analogía con las distintas reconstrucciones existentes.

#### 4.3.4. Superficie (111) tipo B



(a) Configuración atómica superficie (111)-B izquierda. (b) Configuración atómica superficie (111)-B derecha.

Figura 4.21: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.78 Tm ( $T = 1400$  K).

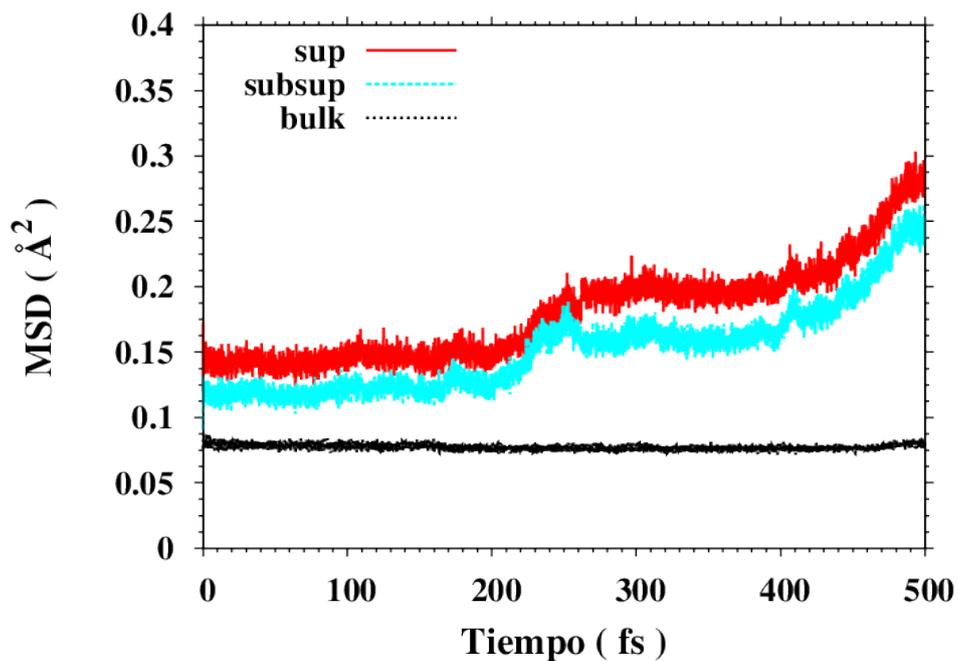
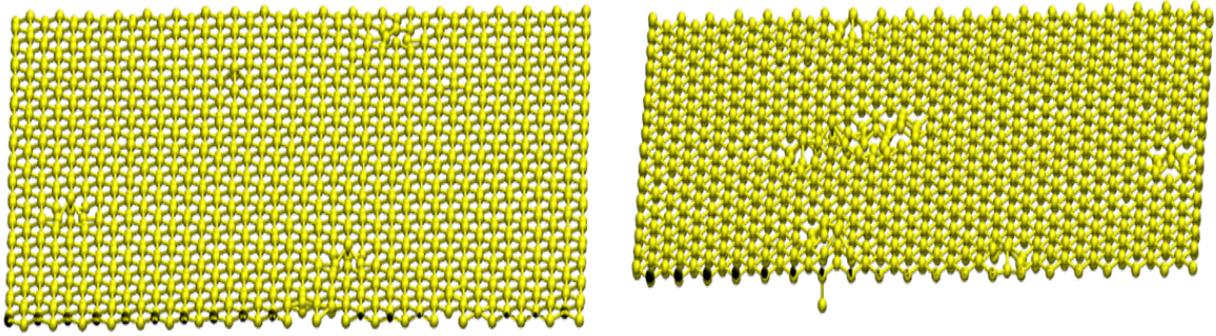


Figura 4.22: MSD para superficie (111)-B de Si a 0.78 Tm ( $T = 1400$  K).

Para 1400 K (0.78 Tm) se observa en la figura 4.21 una superficie ordenada con algún átomo puntualmente desordenado, además el MSD es constante según la figura 4.22.



(a) Configuración atómica superficie (111)-B izquierda. (b) Configuración atómica superficie (111)-B derecha.

Figura 4.23: Configuraciones atómicas al final de la simulación a  $0.83 T_m$  ( $T = 1500$  K).

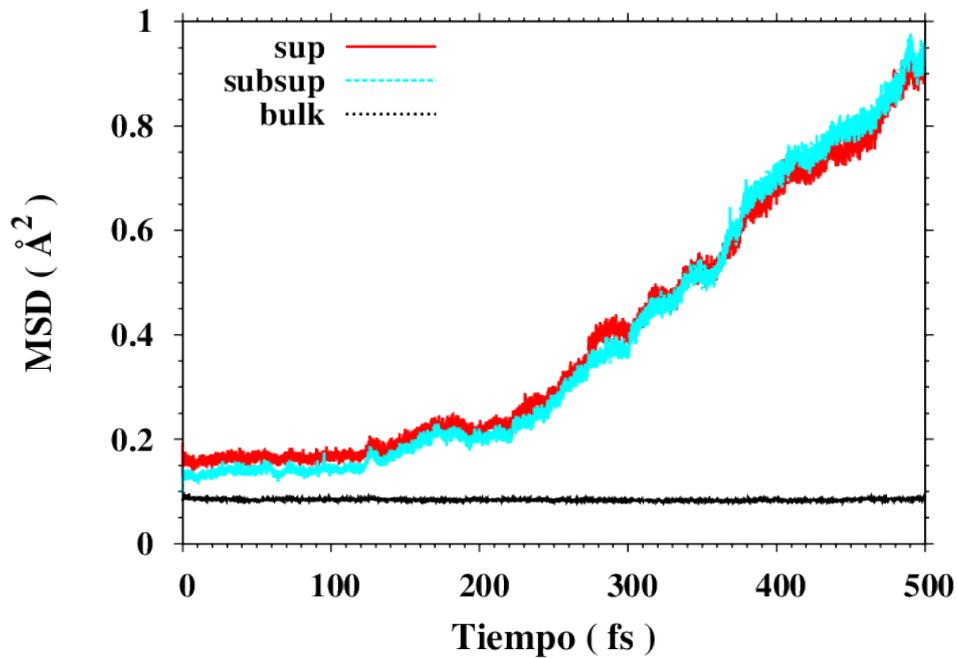
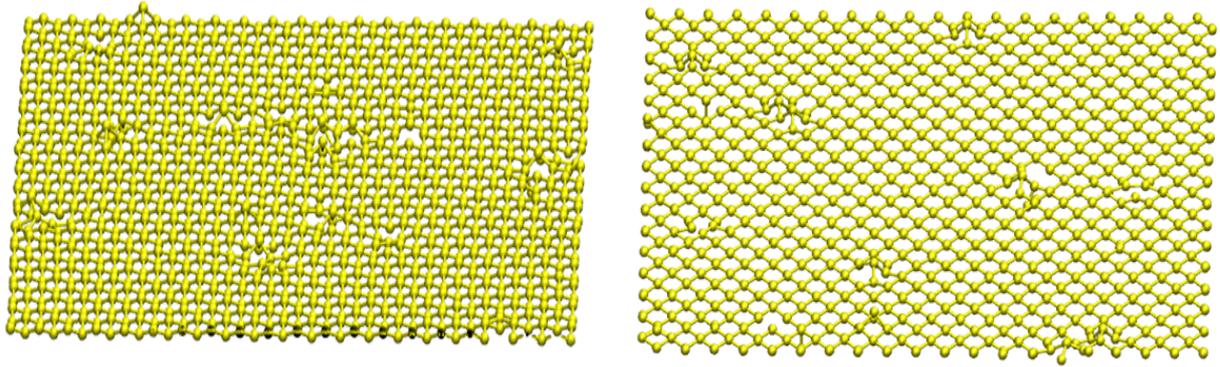


Figura 4.24: MSD para superficie (111)-B de Si a  $0.83 T_m$  ( $T = 1500$  K).

Para  $1500$  K ( $0.83 T_m$ ) se empieza a observar en las figura 4.23.b y 4.24 que los átomos se desordenan en zonas puntuales, y el MSD aumenta de forma lineal a partir de  $100$  fs, pero con un ritmo insuficiente como para desordenar completamente la superficie en el tiempo simulado.



(a) Configuración atómica superficie (111)-B izquierda. (b) Configuración atómica superficie (111)-B derecha.

Figura 4.25: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.89 Tm ( $T = 1600$  K).

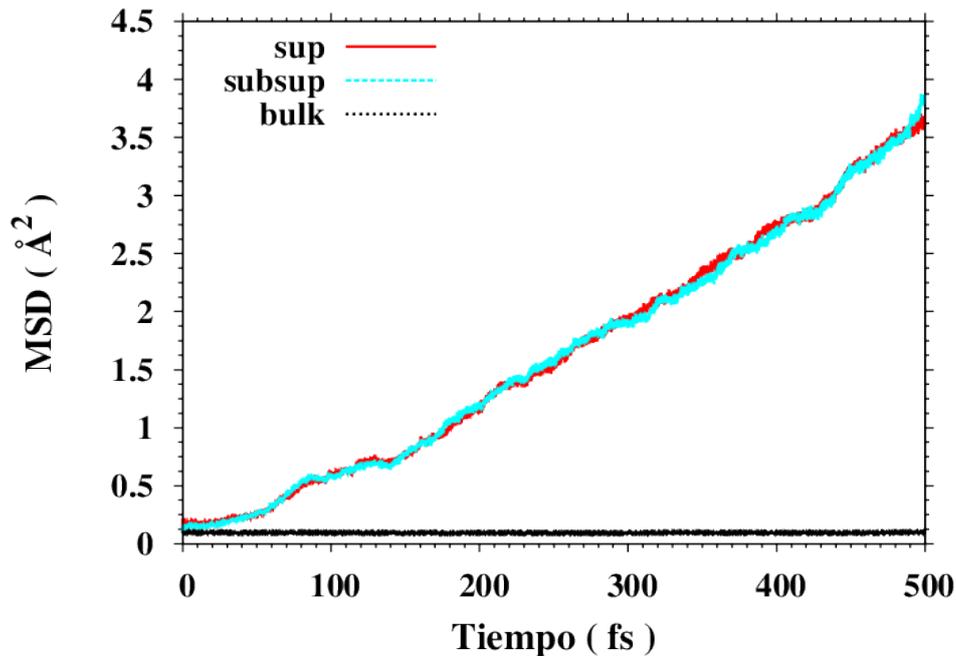


Figura 4.26: MSD para superficie (111)-B de Si a 0.89 Tm ( $T = 1600$  K).

Para 1600 K (0.89 Tm), en la figura 4.25 la superficie empieza a estar más desordenada, y en la figura 4.26 se observa como aumenta de forma brusca el MSD de la superficie y de la sub-superficie, indicando un nivel alto de desorden de los átomos. Sin embargo los átomos del bulk se encuentran inmóviles.

En resumen, para la superficie (111)-B, la superficie está estable hasta 1500 K, para temperaturas superiores, podemos ver en las figuras 4.23 y 4.25 que la superficie se empieza a degradar.

## 4.4. Resultados para Ge

El potencial empírico empleado para las distintas superficies de Ge es el de SW-Posselt [34], de acuerdo a la información expuesta en el apartado 3.3. En la tabla 4.2 se observa que la superficie más estable con la temperatura es la (100) 2x1, mientras que la (111)-A es la más inestable al tener un átomo en la superficie 1 con tres enlaces libres. Sin embargo la (111)-B a pesar de tener los mismos enlaces libres que la (100) 2x1 se desordena en torno a 1200-1300 K. La superficie (100) sin reconstruir permanece inestable desde 1100 K.

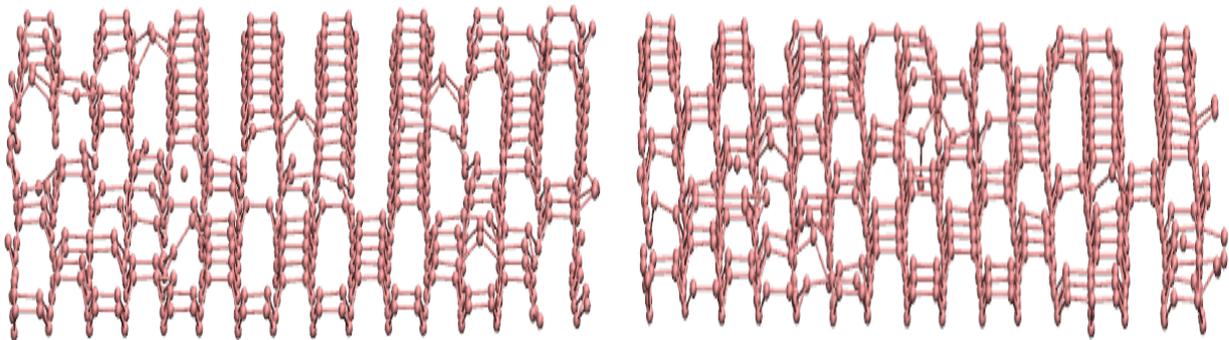
	0.61 $T_m$	0.76 $T_m$	0.85 $T_m$	0.92 $T_m$	1 $T_m$	1.07 $T_m$
(100)	✓	~	X	X	X	X
(100) 2x1	✓	✓	✓	✓	✓	X
(111)-A	✓	X	X	X	X	X
(111)-B	✓	✓	✓	~	X	X

Tabla 4.2: Tabla resumen de la estabilidad para el Ge con una  $T_m = 1300.3$  K.

Las superficie derecha e izquierda de la celda para el Ge tienen comportamientos análogos y no se hará distinción entre ellas.

A continuación se muestran los resultados para las temperaturas en torno a la que se degrada cada superficie.

### 4.4.1. Superficie (100)



(a) Configuración atómica superficie (100) izquierda. (b) Configuración atómica superficie (100) derecha.

Figura 4.27: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.76  $T_m$  ( $T = 1000$  K).

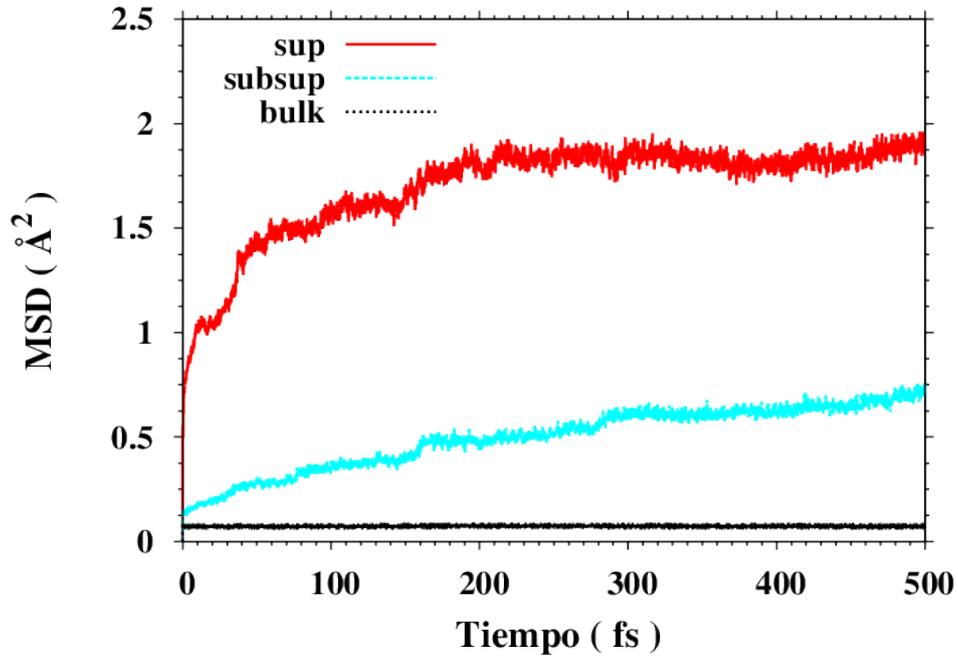
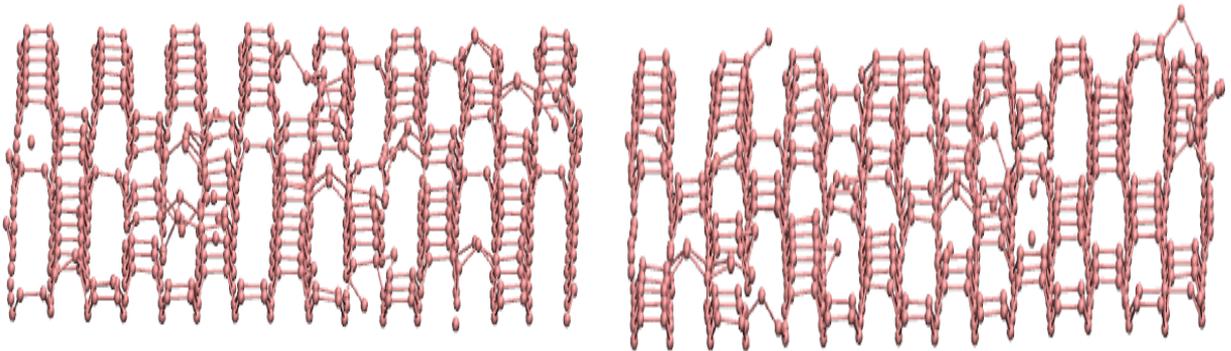


Figura 4.28: MSD para superficie (100) de Ge a 0.76 Tm ( $T = 1000$  K).

Para 1000 K (0.76 Tm) se observa en la figura 4.27 que los átomos superficiales presentan una reconstrucción  $2 \times 1$ , aunque están bastante desordenados. En cambio el MSD en la figura 4.28, muestra un aumento inicial asociado a la reconstrucción en torno a 50 fs y después se mantiene constante.



(a) Configuración atómica superficie (100) izquierda. (b) Configuración atómica superficie (100) derecha.

Figura 4.29: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.85 Tm ( $T = 1100$  K).

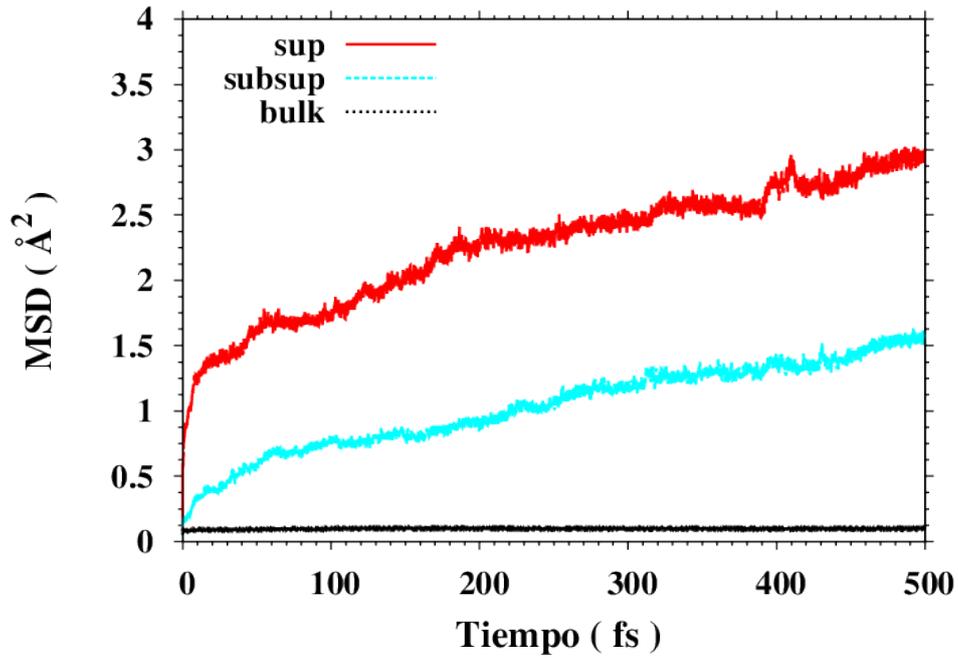
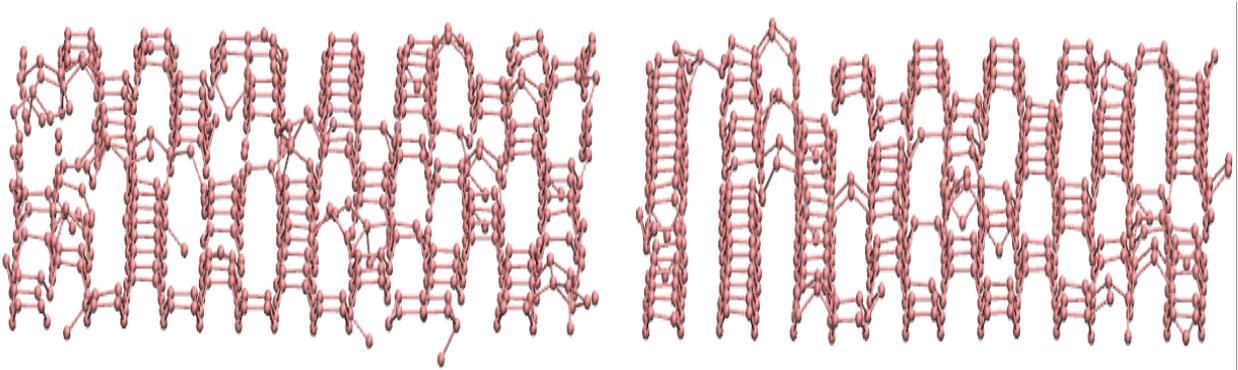


Figura 4.30: MSD para superficie (100) de Ge a 0.85 Tm ( $T = 1100$  K).

Para 1100 K (0.85 Tm) se observa en la figura 4.29 que los átomos superficiales presentan una reconstrucción 2x1, aunque están bastante desordenados. El valor del MSD en la figura 4.30 refleja que tanto la capa superficial como la sub-superficie empiezan a desordenarse, porque la variación del MSD aumenta de forma lineal con el tiempo, pero aun así su valor no es muy alto.



(a) Configuración atómica superficie (100) izquierda. (b) Configuración atómica superficie (100) derecha.

Figura 4.31: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.92 Tm ( $T = 1200$  K).

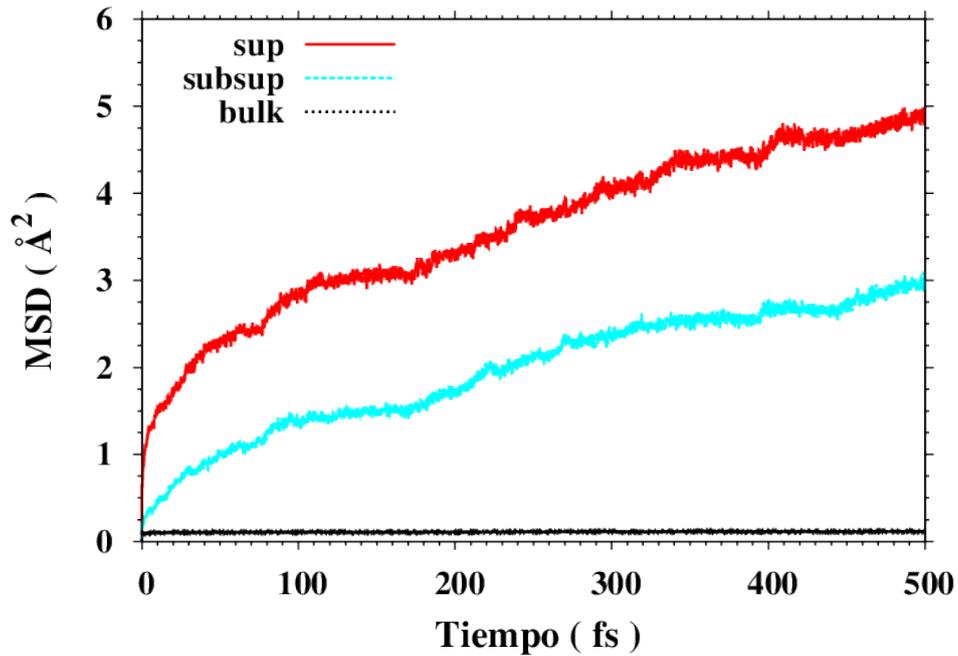
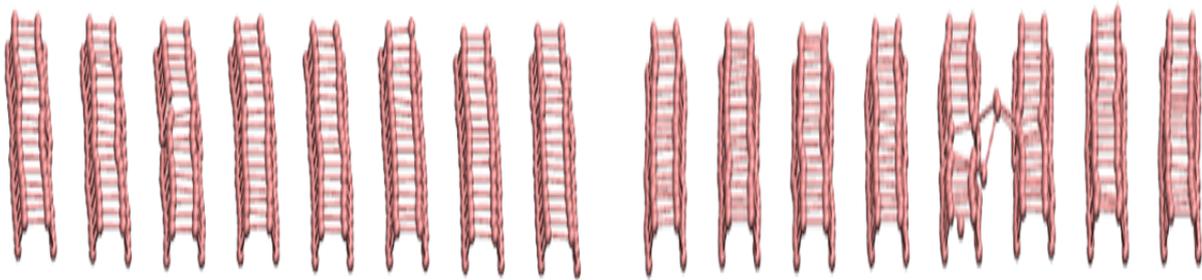


Figura 4.32: MSD para superficie (100) de Ge a 0.92 Tm ( $T = 1200$  K).

Para 1200 K (0.92 Tm) se observa en la figura 4.31 que los átomos superficiales presentan una reconstrucción 2x1, aunque están igual de desordenados que a otras temperaturas. El valor del MSD, ver figura 4.32, aumenta de forma más brusca ahora, tanto para la capa superficial como para la sub-superficie, y es lo suficiente elevado como para que los átomos de la superficie no tengan un orden periódico. Los átomos del bulk permanecen inmóviles.

En resumen, en la superficie (100) se puede ver en las figuras 4.27 y 4.29 que por debajo de la temperatura límite (entre 1000 K y 1100 K) los átomos de la superficie se unen, formando la reconstrucción 2x1. Por encima de estas temperaturas la superficie se degrada.

#### 4.4.2. Superficie (100) 2x1



(a) Configuración atómica superficie (100) 2x1 izquierda. (b) Configuración atómica superficie (100) 2x1 derecha.

Figura 4.33: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.92 Tm ( $T = 1200$  K).

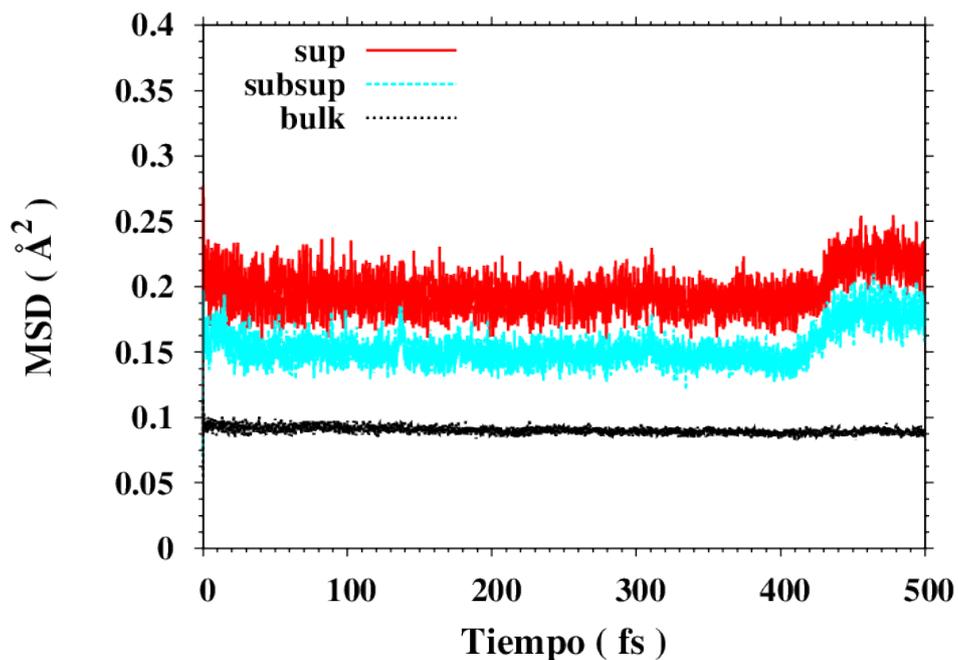
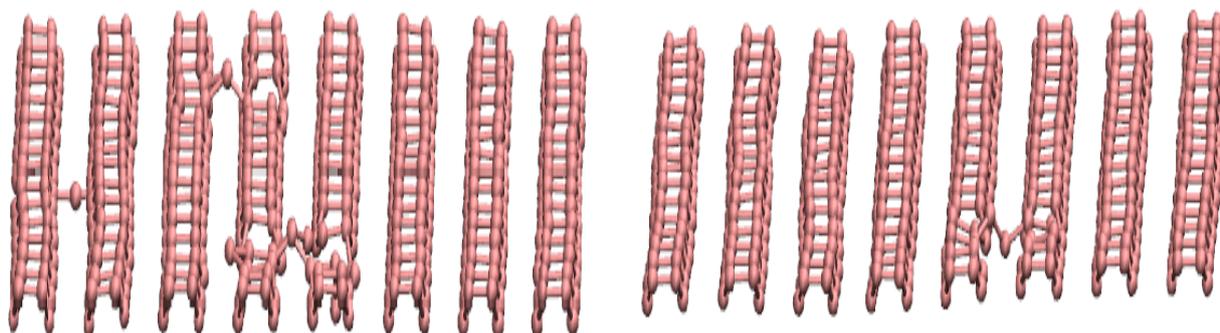


Figura 4.34: MSD para superficie (100) 2x1 de Ge a 0.92 Tm ( $T = 1200$  K).

Para 1200 K (0.92 Tm) en las figuras 4.33 y 4.34 se observa que la superficie de Ge está perfecta, y los átomos superficiales no tienen mucha movilidad, al ser el MSD máximo de  $0.2 \text{ \AA}^2$ .



(a) Configuración atómica superficie (100) 2x1 iz-  
 quierda. (b) Configuración atómica superficie (100) 2x1 dere-  
 cha.

Figura 4.35: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 1 Tm ( $T = 1300$  K).

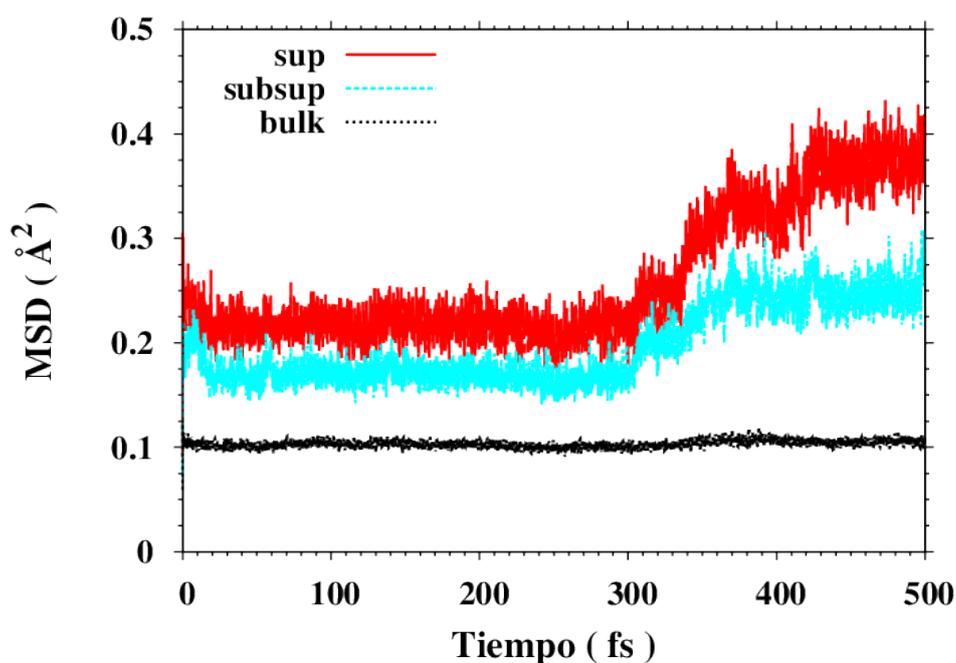
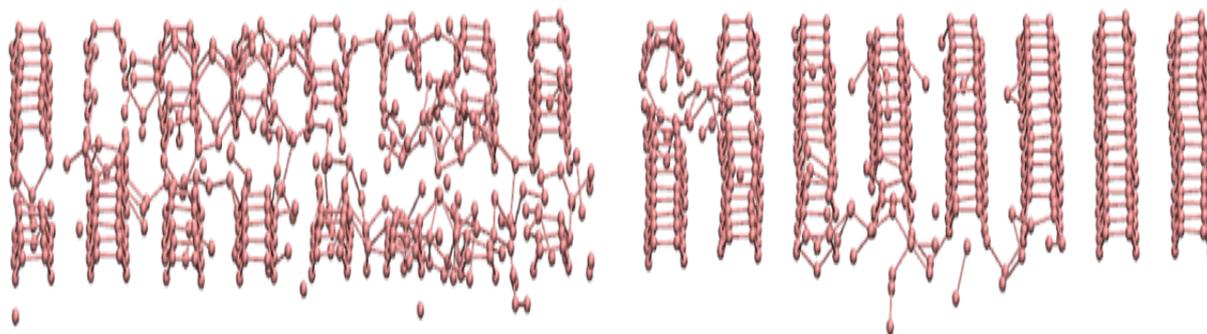


Figura 4.36: MSD para superficie (100) 2x1 de Ge a 1 Tm ( $T = 1300$  K).

Para 1300 K (1 Tm), en la figura 4.35 se observa que la superficie de Ge está perfecta, salvo algún grupo de átomos que adquieren cierta movilidad. El valor del MSD en la figura 4.36 muestra un salto en torno a 300 fs, que indica un aumento de la movilidad de los átomos superficiales, pero aun así no tienen mucha movilidad al ser el MSD máximo de  $0.4 \text{ \AA}^2$ .



(a) Configuración atómica superficie (100) izquierda. (b) Configuración atómica superficie (100) derecha.

Figura 4.37: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 1.07 Tm ( $T = 1400$  K).

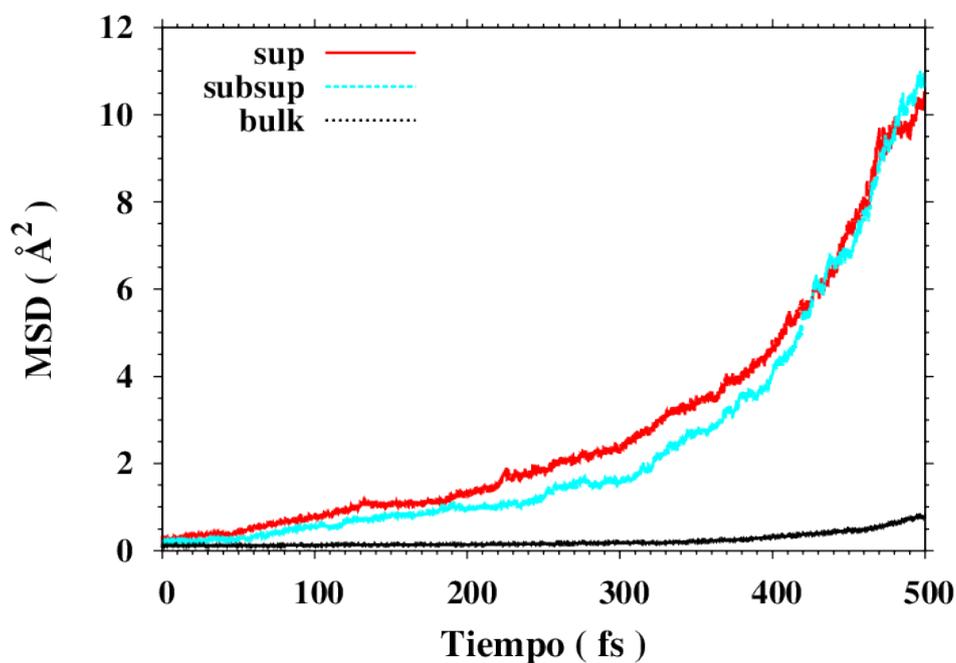
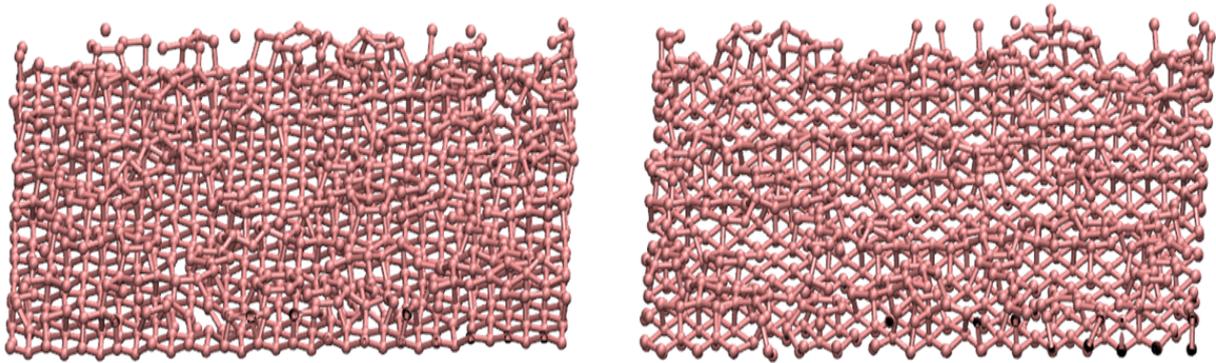


Figura 4.38: MSD para superficie (100) 2x1 de Ge a 1.07 Tm ( $T = 1400$  K).

Para 1400 K (1.07 Tm) en las figuras 4.37.a y 4.38, se determina que la superficie está desordenada, además el MSD aumenta de forma exponencial, indicando una alta actividad en el movimiento de los átomos superficiales. Los átomos del bulk permanecen inmóviles.

En resumen, la superficie (100) 2x1 permanece estable hasta temperaturas cercanas a 1300 K.

### 4.4.3. Superficie (111) tipo A



(a) Configuración atómica superficie (111)-A izquierda. (b) Configuración atómica superficie (111)-A derecha.

Figura 4.39: Configuraciones atómicas al final de la simulación a  $0.61 T_m$  ( $T = 800$  K).

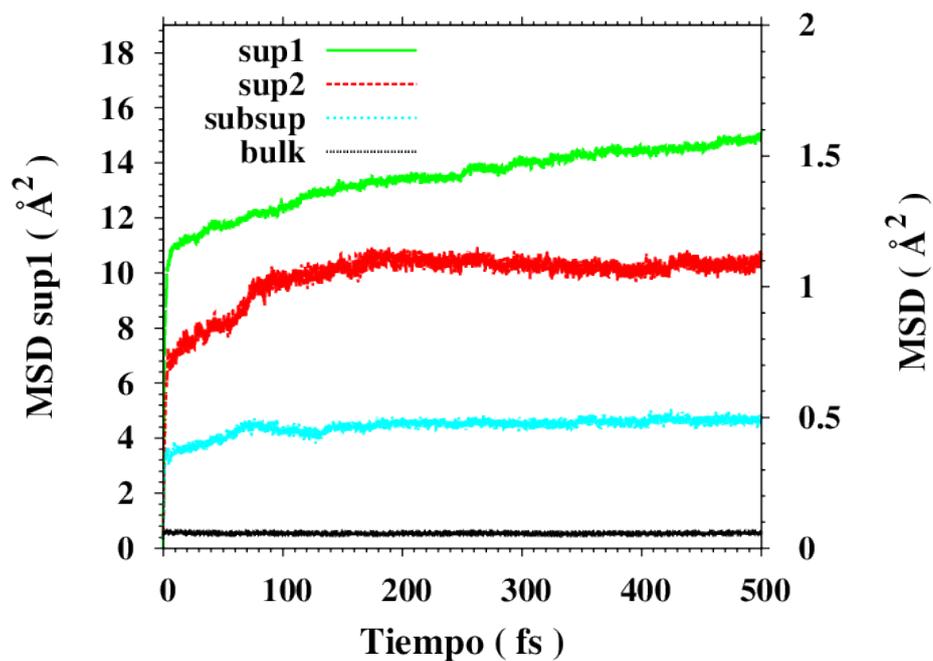
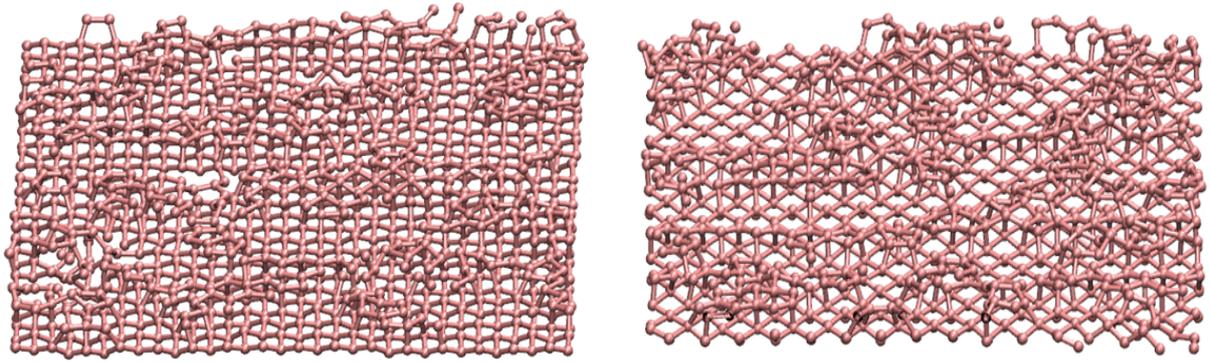


Figura 4.40: MSD para superficie (111)-A de Ge a  $0.61 T_m$  ( $T = 800$  K).

Para  $800$  K ( $0.61 T_m$ ) se observa en las figuras 4.39 y 4.40 que no aparece ningún tipo de reconstrucción en los átomos de la superficie 1, dotados de una alta movilidad, mientras que el resto de capas están estables y ordenadas.



(a) Configuración atómica superficie (111)-A izquierda. (b) Configuración atómica superficie (111)-A derecha.

Figura 4.41: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.76 Tm ( $T = 1000$  K).

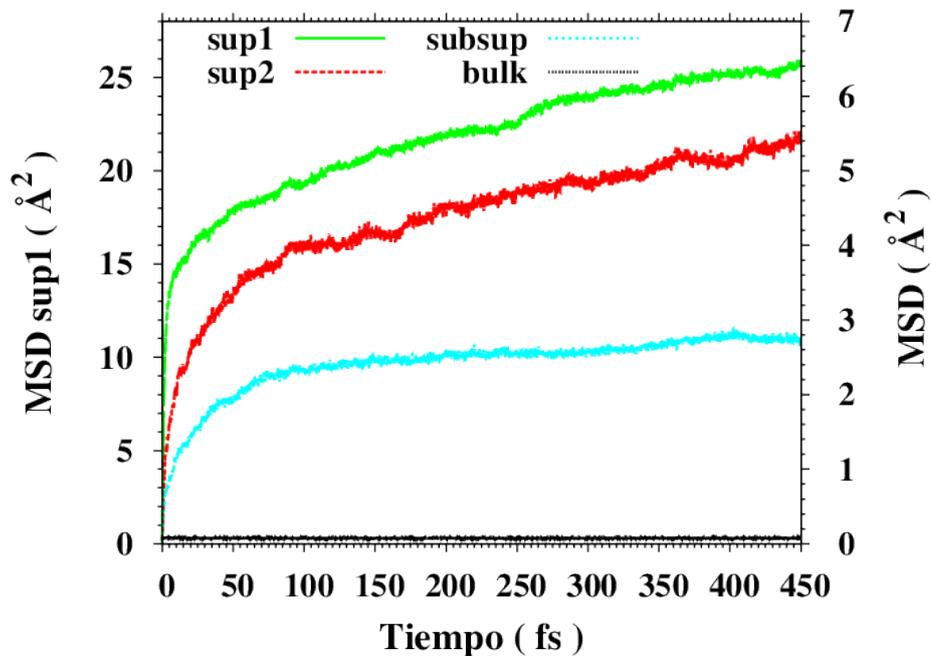
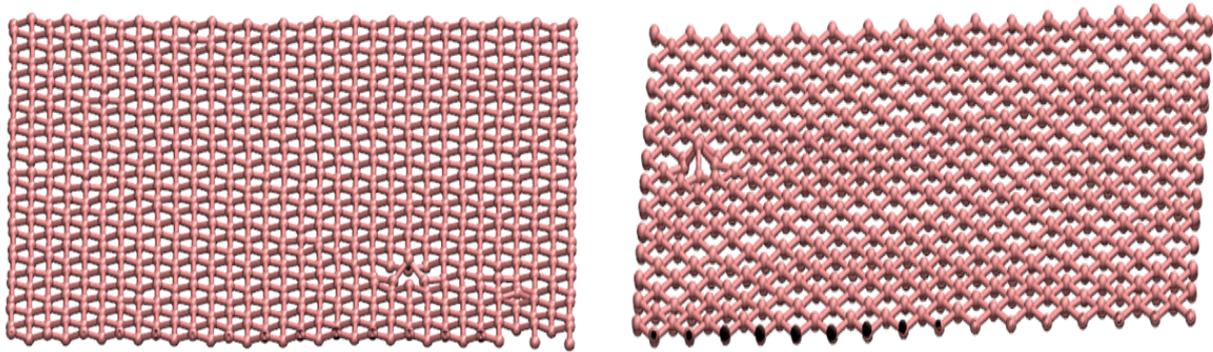


Figura 4.42: MSD para superficie (111)-A de Ge a 0.76 Tm ( $T = 1000$  K).

Para 1000 K (0.76 Tm) se observa en las figuras 4.41 y 4.42 que no aparece ningún tipo de reconstrucción en los átomos de la superficie 1, mientras que para los átomos superficiales el MSD presenta un aumento lineal brusco a partir de 100 fs, desordenando la superficie 2. Los átomos del bulk permanecen inmóviles.

En la superficie (111)-A no aparece ningún tipo de reconstrucción como para el Si, y la temperatura de procesamiento está entre 800 y 1000 K.

#### 4.4.4. Superficie (111) tipo B



(a) Configuración atómica superficie (111)-B izquierda. (b) Configuración atómica superficie (111)-B derecha.

Figura 4.43: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.85 Tm ( $T = 1100$  K).

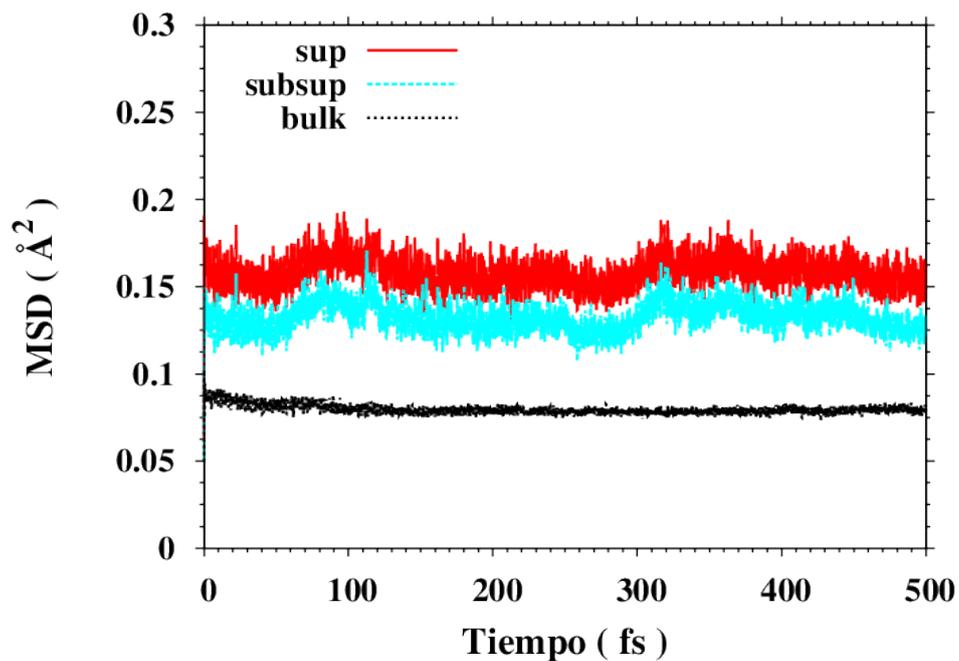
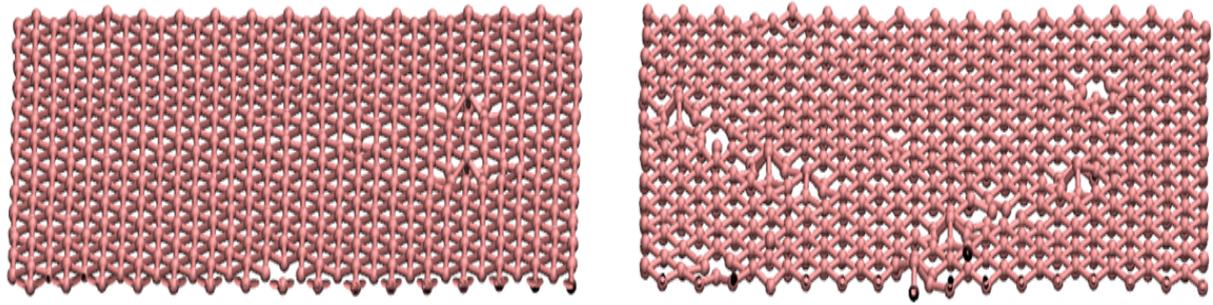


Figura 4.44: MSD para superficie (111)-B de Ge a 0.85 Tm ( $T = 1100$  K).

Para 1100 K (0.85 Tm) se observa en las figuras 4.43 y 4.44 una superficie reconstruida perfectamente, donde el MSD atómico es muy pequeño, y por lo tanto la movilidad atómica superficial también.



(a) Configuración atómica superficie (111)-B izquierda. (b) Configuración atómica superficie (111)-B derecha.

Figura 4.45: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.92 Tm ( $T = 1200$  K).

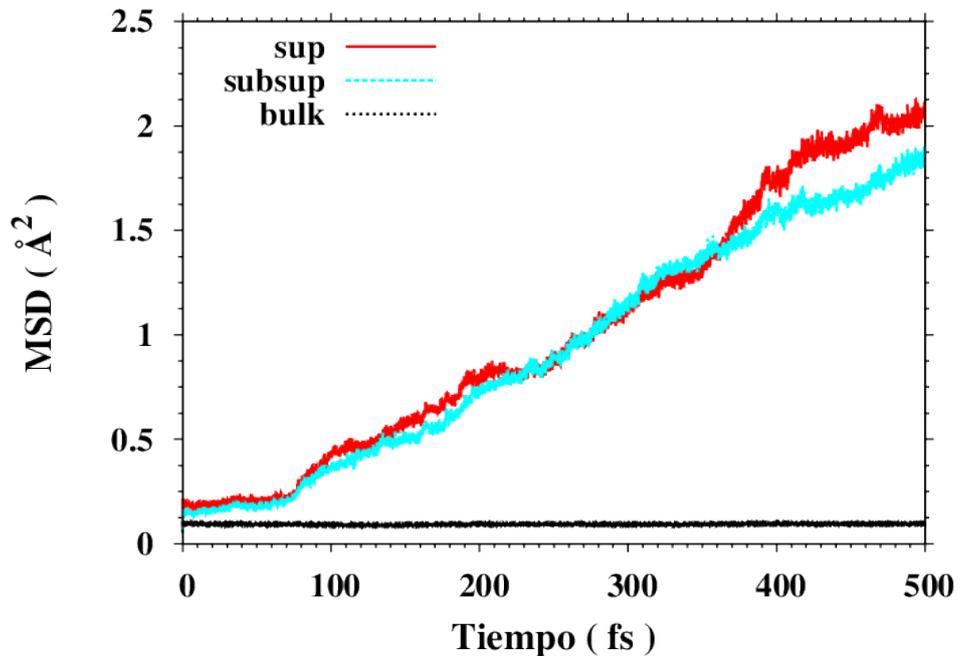


Figura 4.46: MSD para superficie (111)-B de Ge a 0.92 Tm ( $T = 1200$  K).

Para 1200 K (0.92 Tm) se observa en la figuras 4.45 una superficie reconstruida aunque con defectos puntuales, sin embargo los átomos superficiales poseen como se ve en la figura 4.46 un MSD alto que aumenta continuamente de forma lineal, lo que hace indicar átomos sueltos muy móviles. Los átomos del bulk permanecen inmóviles.

En resumen, la superficie (111)-B está estable hasta 1200 K. Pero a partir de ahí el MSD hace indicar que la superficie comienza a degradarse, debido a la tendencia exponencial del MSD con el tiempo de simulación.

## 4.5. Resultados para SiGe

Las simulaciones para el SiGe se han llevado a cabo con los el potencial de SW(N+P)-Lewis [33, 34, 38]. En la tabla 4.3 se observa que la superficie más estable con la temperatura es la (100) 2x1, mientras que la (111)-A es la más inestable al tener un átomo en la superficie 1 con tres enlaces libres. Sin embargo la (111)-B a pesar de tener los mismos enlaces libres que la (100) 2x1 se desordena en torno a 1300 K, al igual que la (100).

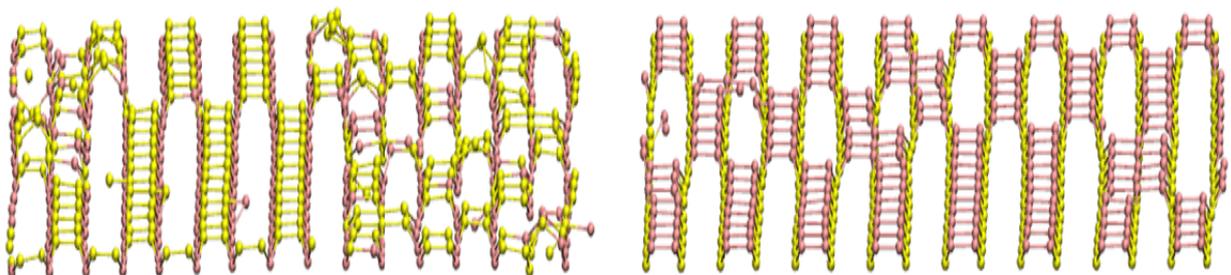
	0.57 T <sub>m</sub>	0.70 T <sub>m</sub>	0.76 T <sub>m</sub>	0.83 T <sub>m</sub>	0.89 T <sub>m</sub>	0.96 T <sub>m</sub>	1.02 T <sub>m</sub>
(100)	✓	✓	✓	~	X	X	X
(100) 2x1	✓	✓	✓	✓	✓	~	X
(111)-A	✓	~	X	X	X	X	X
(111)-B	✓	✓	✓	~	X	X	X

Tabla 4.3: Tabla resumen de la estabilidad para el SiGe con una T<sub>m</sub> = 1568.4 K.

Ahora las superficies derecha e izquierda de la celda para SiGe toman más importancia, porque en la superficie izquierda los átomos superficiales y los de la sub-superficie son de Si y Ge respectivamente, y en la derecha los átomos superficiales y los de la sub-superficie son de Ge y Si respectivamente.

A continuación se muestran los resultados para las temperaturas en torno a la que se degrada cada superficie.

### 4.5.1. Superficie (100)



(a) Configuración atómica superficie (100) izquierda (sup. de Si, sub-sup. de Ge). (b) Configuración atómica superficie (100) derecha (sup. de Ge, sub-sup. de Si).

Figura 4.47: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.70 T<sub>m</sub> (T = 1100 K).

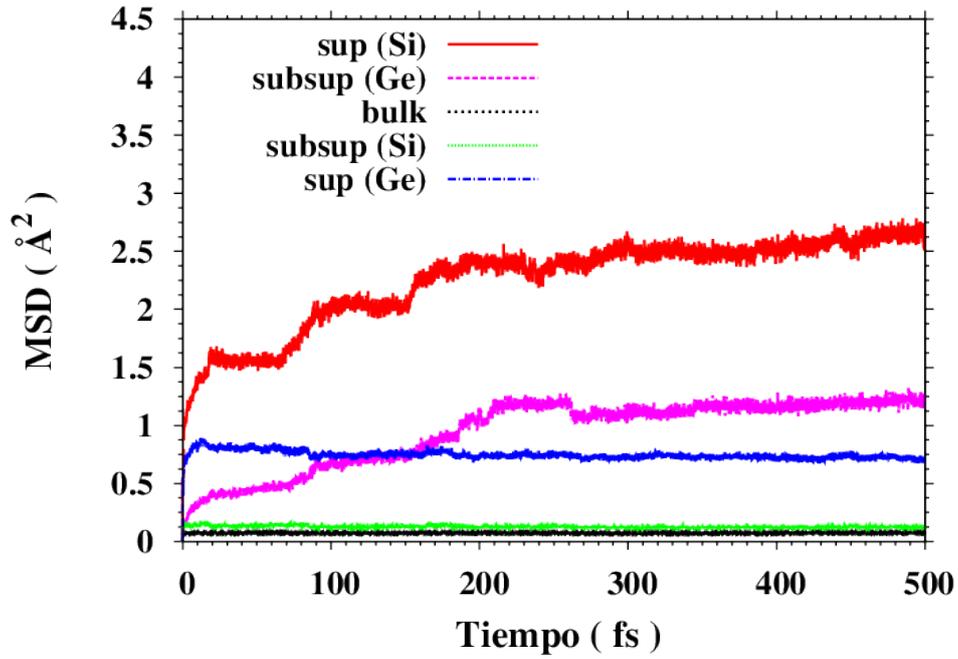
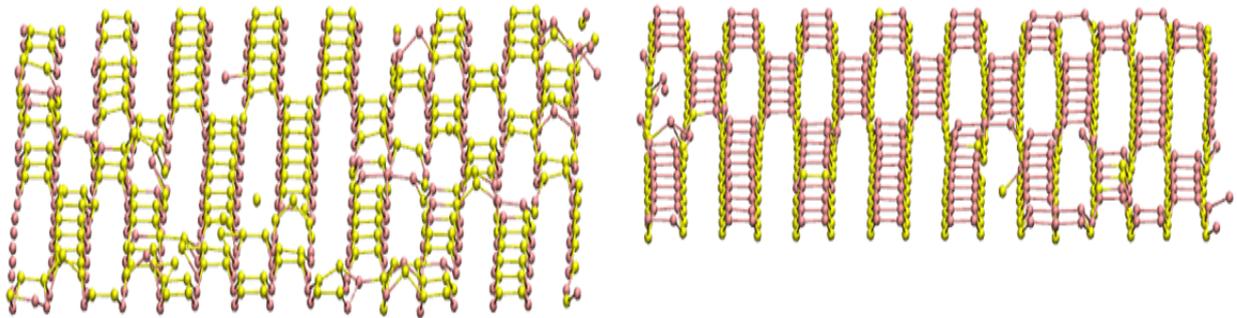


Figura 4.48: MSD para superficie (100) de SiGe a 0.70 Tm ( $T = 1100$  K).

Para 1100 K (0.70 Tm) en la figura 4.47 se observa que tanto la superficie izquierda como la derecha son estables y presentan una reconstrucción de tipo 2x1. Esta situación se ve reforzada en la figura 4.48 donde la estabilidad de la superficie izquierda es menor que la derecha, porque los átomos que forman la superficie izquierda tienen más movilidad que los átomos de la superficie derecha. El MSD para la superficie y la sub-superficie izquierda aumenta a saltos aunque a partir de 300 fs permanece continuo.



(a) Configuración atómica superficie (100) izquierda (sup. de Si, sub-sup. de Ge).  
 (b) Configuración atómica superficie (100) derecha (sup. de Ge, sub-sup. de Si).

Figura 4.49: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.76 Tm ( $T = 1200$  K).

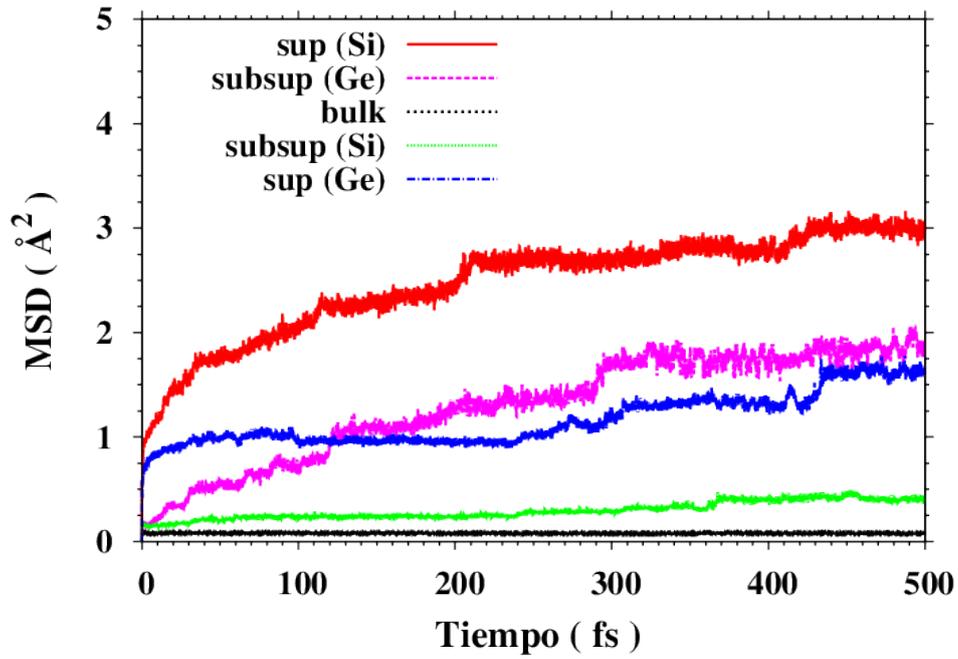
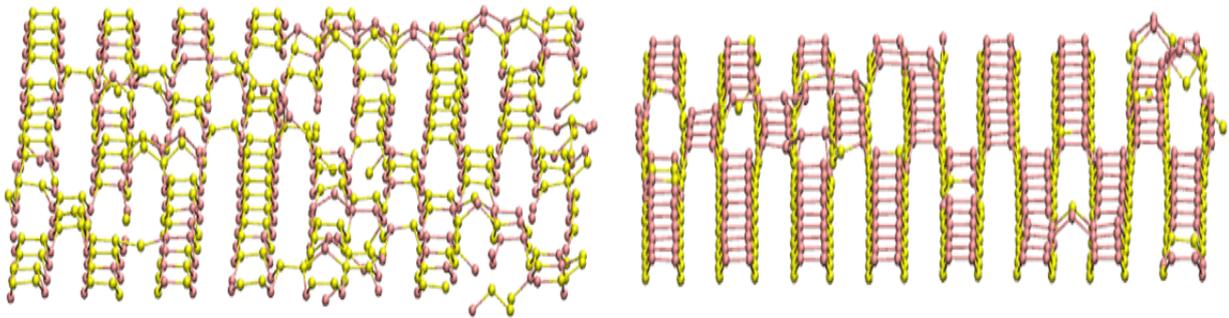


Figura 4.50: MSD para superficie (100) de SiGe a 0.76  $T_m$  ( $T = 1200$  K).

Para 1200 K (0.76  $T_m$ ) se observa en las figuras 4.49 y la 4.50 prácticamente lo mismo que se dijo para 1100 K.



(a) Configuración atómica superficie (100) izquierda (sup. de Si, sub-sup. de Ge).

(b) Configuración atómica superficie (100) derecha (sup. de Ge, sub-sup. de Si).

Figura 4.51: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.83  $T_m$  ( $T = 1300$  K).

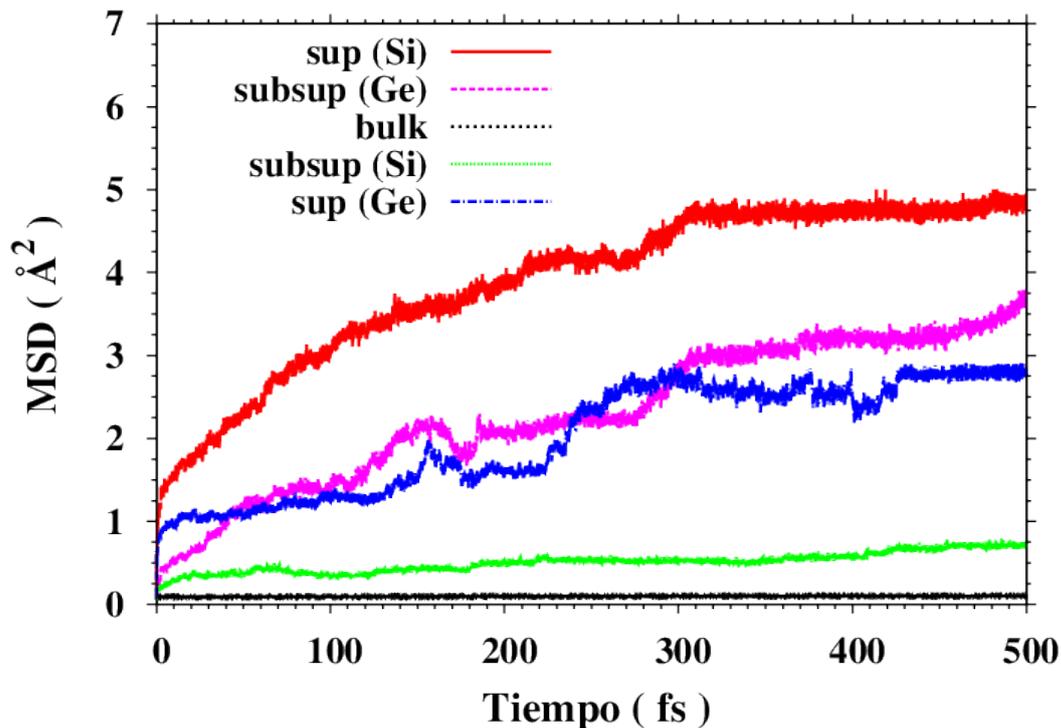
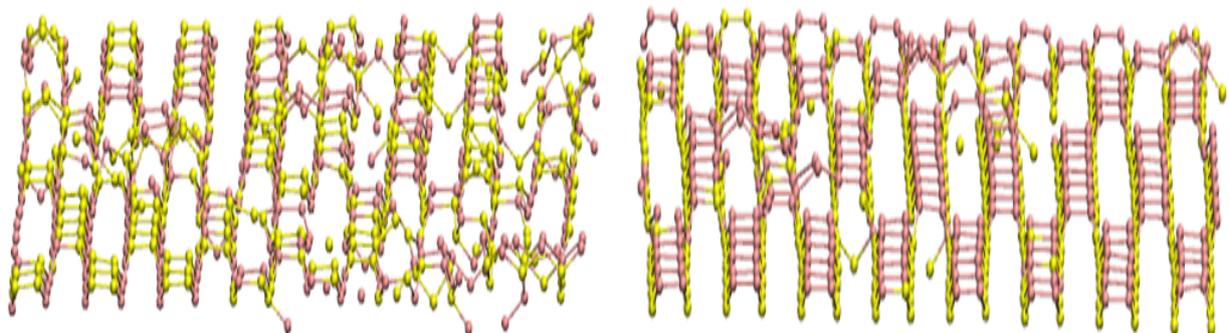


Figura 4.52: MSD para superficie (100) de SiGe a 0.83 Tm ( $T = 1300$  K).

Para 1300 K (0.83 Tm) en la figura 4.51 se observa que la superficie izquierda comienza a desordenarse, mientras que la derecha se mantiene estable con una reconstrucción de tipo 2x1. En la figura 4.52 se observa que el MSD para la superficie de Si tiene un aumento inicial hasta 250 fs y luego se mantiene constante, sin embargo el MSD para la superficie de Ge varía a saltos para luego permanecer constante a partir de 400 fs, debido a las movilidades individuales de los átomos superficiales. Resumiendo la superficie izquierda está desordenada, por la alta movilidad atómica.



(a) Configuración atómica superficie (100) izquierda (sup. de Si, sub-sup de Ge).

(b) Configuración atómica superficie (100) derecha (sup. de Ge, sub-sup de Si).

Figura 4.53: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.89 Tm ( $T = 1400$  K).

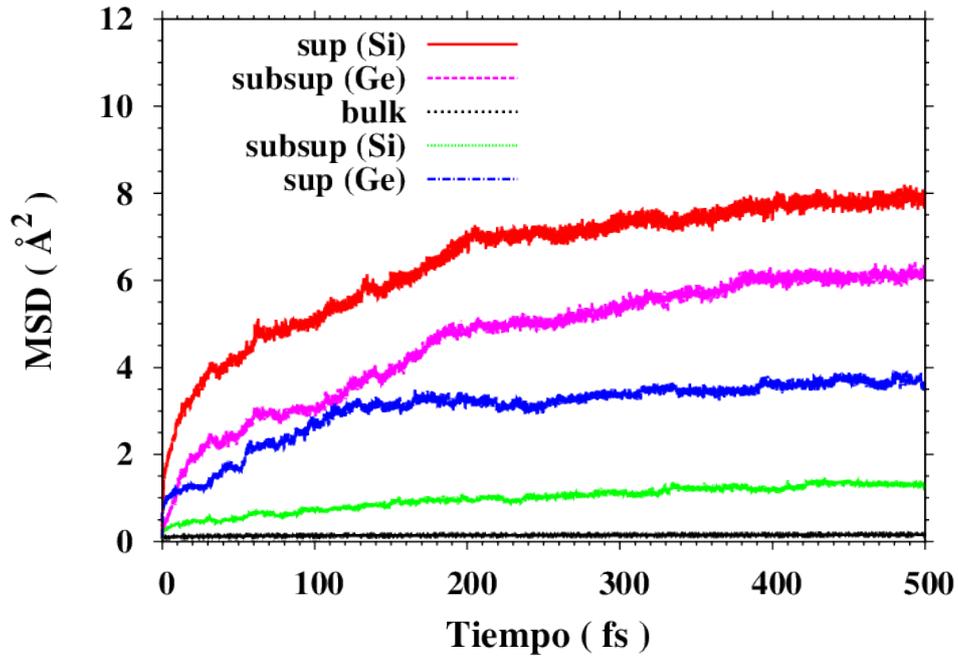
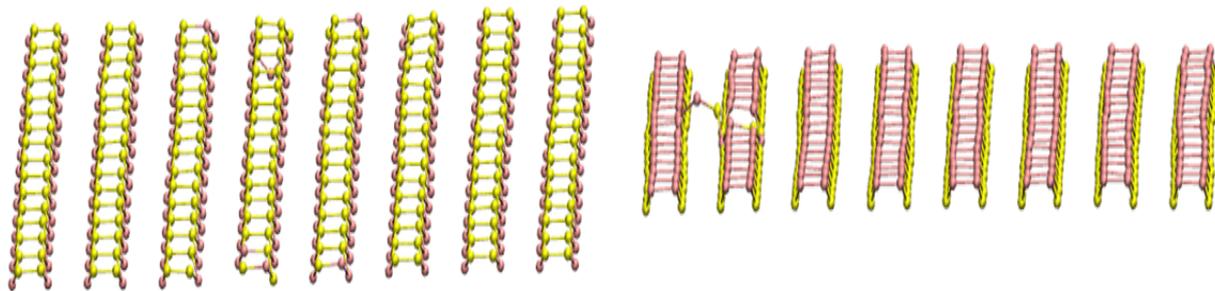


Figura 4.54: MSD para superficie (100) de SiGe a 0.89 Tm ( $T = 1400$  K).

Para 1400 K (0.89 Tm) en la figura 4.53 se observa que las dos superficies están desordenadas, aunque la derecha es más estable. En ambos casos los átomos de las superficies presentan una reconstrucción de tipo  $2 \times 1$ . El MSD en la figura 4.54 nos reporta que la estabilidad de la superficie izquierda es menor que la derecha, porque el MSD de los átomos de la superficie de Si tiene un aumento inicial hasta 200 fs y luego se mantiene constante, pero el valor es lo suficientemente alto como para considerar que los átomos están desordenados, mientras que para la superficie de Ge se mantiene más o menos constante a partir de 150 fs. Los átomos del bulk permanecen inmóviles.

En las superficies (100) de SiGe, podemos decir que si el átomo superficial es de Si la estabilidad es menor que si es de Ge, a pesar de que la estabilidad con la temperatura es mayor en las superficies de Si que en las de Ge como se vio en los apartados 4.3 y 4.4.

#### 4.5.2. Superficie (100) 2x1



(a) Configuración atómica superficie (100) 2x1 izquierda (sup. de Si, sub-sup de Ge). (b) Configuración atómica superficie (100) 2x1 derecha (sup. de Ge, sub-sup. de Si).

Figura 4.55: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.89 Tm ( $T = 1400$  K).

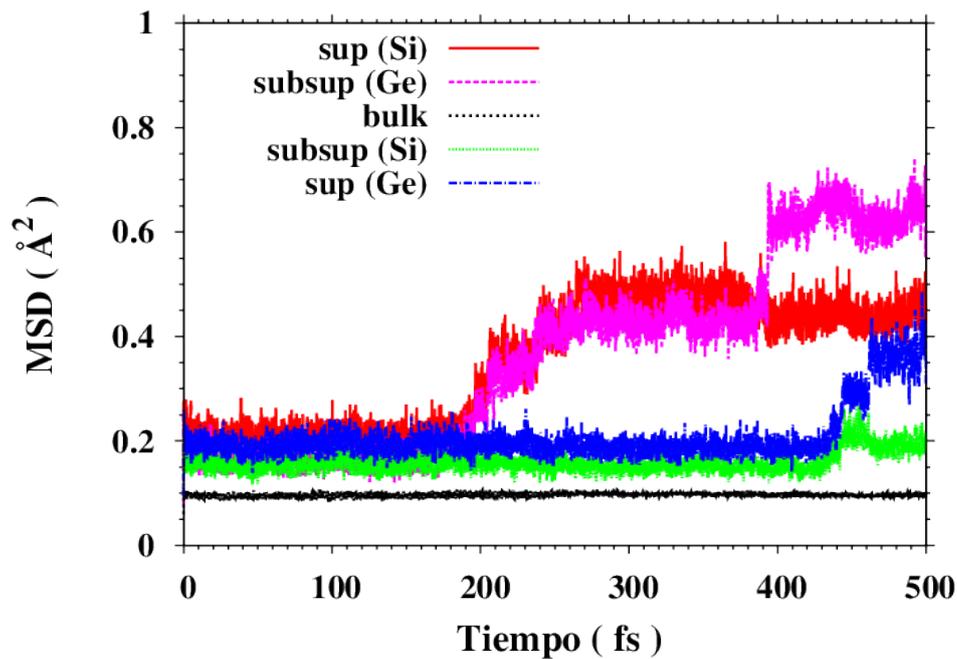
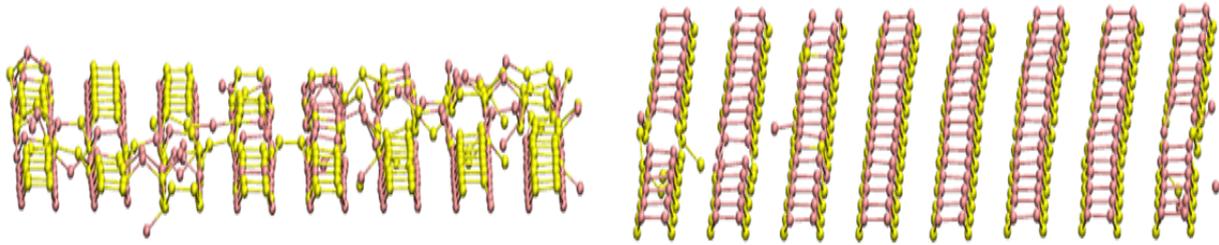


Figura 4.56: MSD para superficie (100) 2x1 de SiGe a 0.89 Tm ( $T = 1400$  K).

Para 1400 K (0.89 Tm) en la figura 4.55 se observa que las dos superficies están completamente reconstruidas. El MSD como se observa en la figura 4.56 permanece prácticamente constante, aunque a partir de 200 fs la movilidad de los átomos comienza a ser más apreciable para la superficie izquierda y la derecha, aunque el valor no es lo suficiente grande como para desordenar los átomos.



(a) Configuración atómica superficie (100) 2x1 iz-  
quierda (sup. de Si, sub-sup de Ge).  
(b) Configuración atómica superficie (100) 2x1 dere-  
cha (sup. de Ge, sub-sup. de Si).

Figura 4.57: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.96 Tm ( $T = 1500$  K).

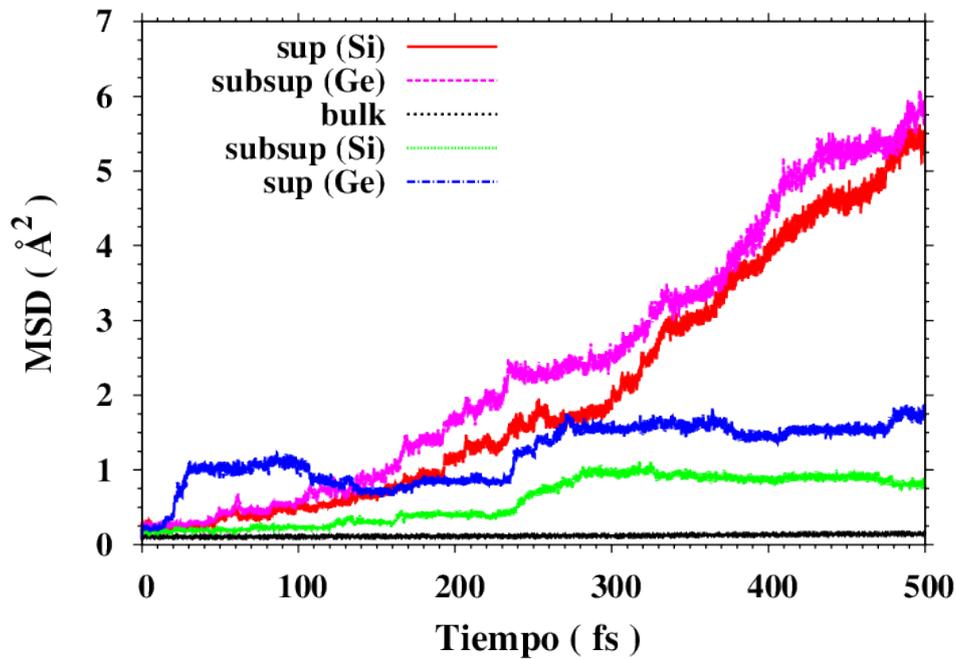
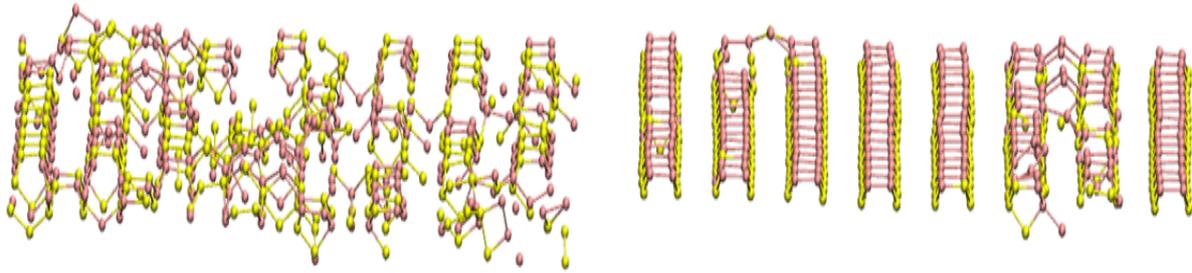


Figura 4.58: MSD para superficie (100) 2x1 de SiGe a 0.96 Tm ( $T = 1500$  K).

Para 1500 K (0.96 Tm), la superficie izquierda está bastante desordenada mientras que la derecha está perfecta como se observa en la figura 4.57. Este comportamiento se ve reforzado en la figura 4.58, donde el MSD de los átomos superficiales de Si y de la sub-superficie de Ge tiene un aumento lineal a partir de 100 fs, a diferencia de los átomos superficiales de Ge y de la sub-superficie de Si, que tienen un MSD constante pero oscila a saltos.



(a) Configuración atómica superficie (100) 2x1 izquierda (sup. de Si, sub-sup de Ge). (b) Configuración atómica superficie (100) 2x1 derecha (sup. de Ge, sub-sup. de Si).

Figura 4.59: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 1.02 Tm ( $T = 1600$  K).

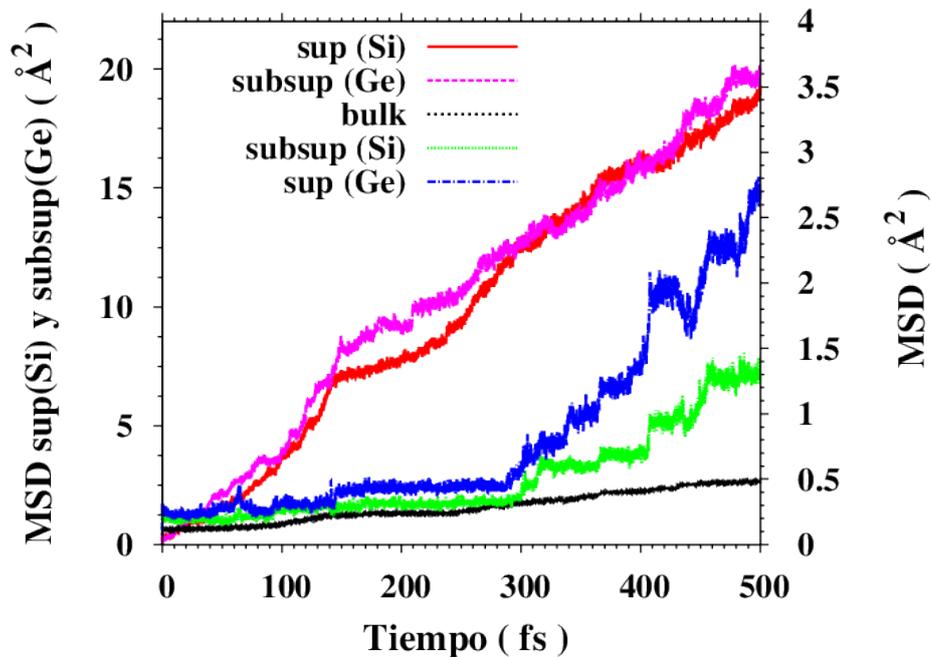
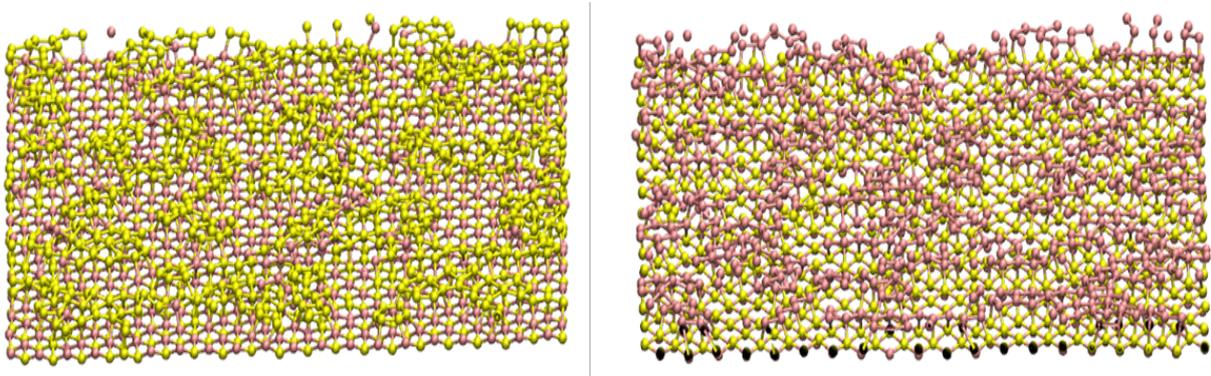


Figura 4.60: MSD para superficie (100) 2x1 de SiGe a 1.02 Tm ( $T = 1600$  K).

Para 1600 K (1.02 Tm) la superficie derecha comienza a desordenarse y la izquierda está más degradada que para 1500 K como era de esperar, sin embargo la superficie derecha más o menos está estable como se observa en la figura 4.59. Además el MSD de los átomos de la superficie izquierda tiene un aumento brusco a partir de 100 fs, a diferencia de los de la superficie derecha que tienen un MSD constante hasta 300 fs. Los átomos del bulk a partir de 300 fs empiezan a adquirir cierta movilidad.

En resumen, para la superficie (100) con reconstrucción 2x1 se observa que la superficie izquierda (Si-Ge) es menos estable que la derecha (Ge-Si), en contradicción a los resultados para Si y Ge de los apartados 4.3 y 4.4, que mostraban que la superficie (100) 2x1 de Si era más estable que la de Ge a medida que la temperatura de operación aumentaba.

### 4.5.3. Superficie (111) tipo A



(a) Configuración atómica superficie (111)-A izquierda (superficie Si, subcapa 1 Ge y subcapa 2 Si ). (b) Configuración atómica superficie (111)-A derecha (superficie Ge, subcapa 1 Si y subcapa 2 Ge ).

Figura 4.61: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.57 Tm ( $T = 900$  K).

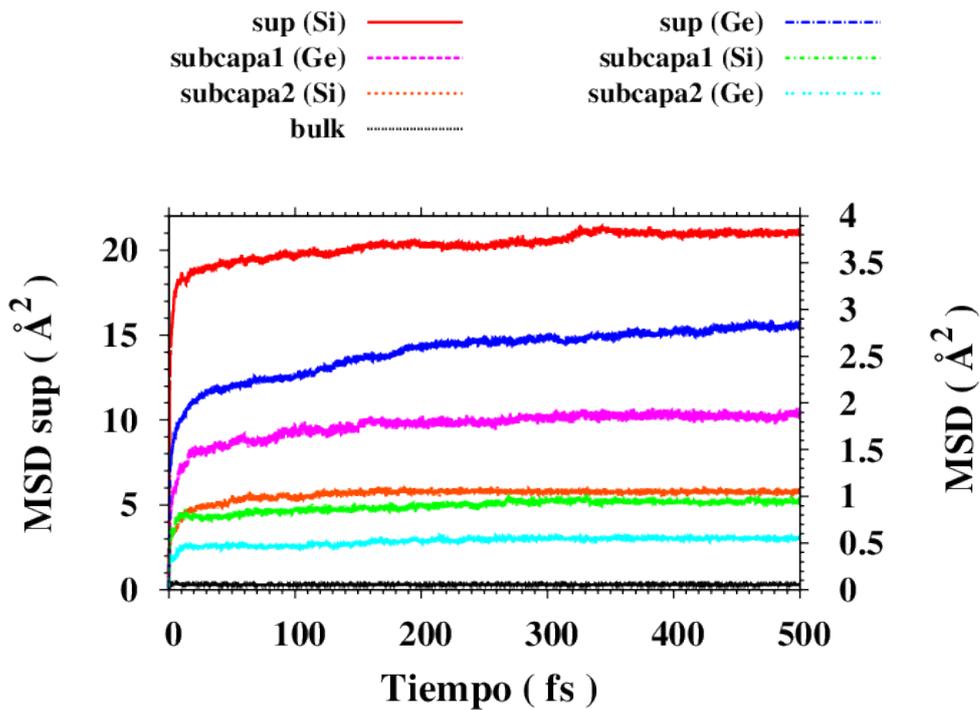
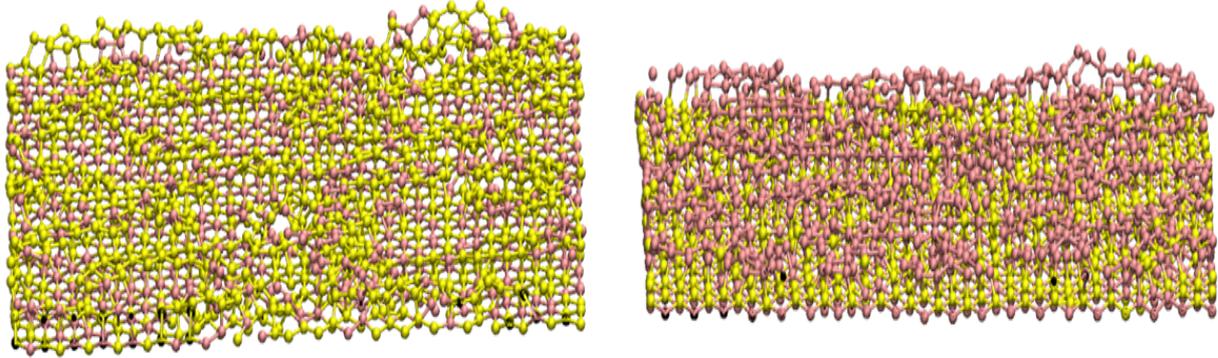


Figura 4.62: MSD para superficie (111)-A de SiGe a 0.57 Tm ( $T = 900$  K).

Para 900 K (0.57 Tm) en las configuraciones atómicas al final de la simulación (figura 4.61) los átomos superficiales tienen una alta movilidad, mientras que en las demás capas como se observa en la figura 4.62 tienen un MSD constante que no implica un desorden de las mismas. En esta situación los átomos de las superficies derecha e izquierda no muestran ningún tipo de reconstrucción.



(a) Configuración atómica superficie (111)-A izquierda (superficie Si, subcapa 1 Ge y subcapa 2 Si ). (b) Configuración atómica superficie (111)-A derecha (superficie Ge, subcapa 1 Si y subcapa 2 Ge ).

Figura 4.63: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.70 Tm ( $T = 1100$  K).

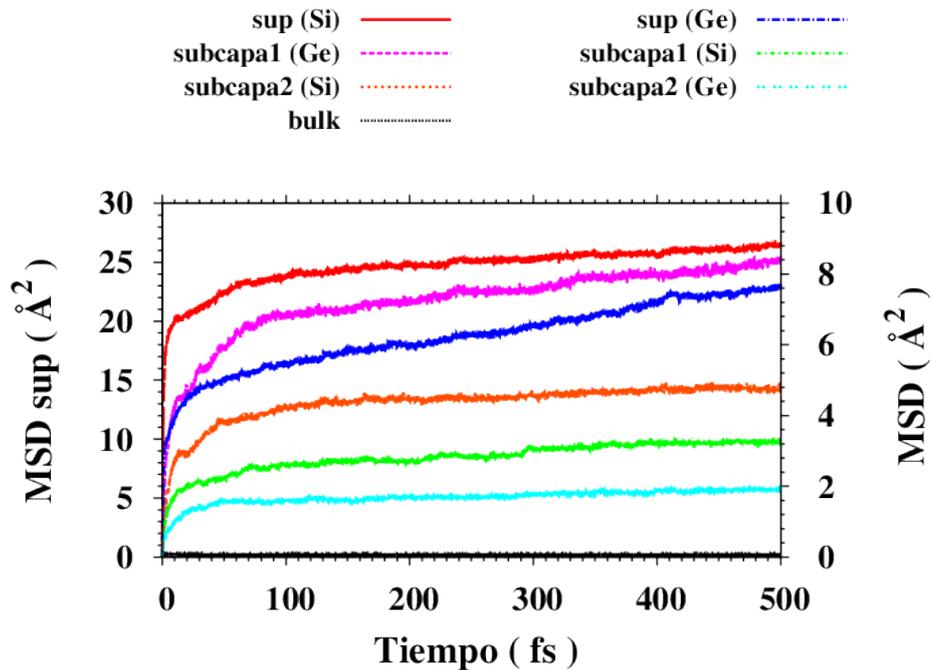
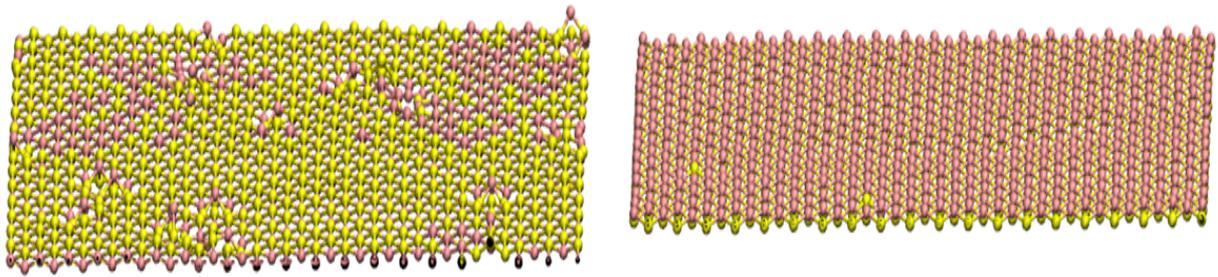


Figura 4.64: MSD para superficie (111)-A de SiGe a 0.70 Tm ( $T = 1100$  K).

Para 1100 K (0.70 Tm) en las configuraciones atómicas al final de la simulación (figura 4.63) los átomos superficiales tienen una alta movilidad, mientras que las demás capas como se observa en la figura 4.64 tienen un MSD constante, aunque la superficie izquierda presenta una mayor movilidad con la temperatura que la superficie derecha. En esta situación los átomos de las superficies derecha e izquierda no muestran ningún tipo de reconstrucción como en el caso del Si.

#### 4.5.4. Superficie (111) tipo B



(a) Configuración atómica superficie (111)-B izquierda (sup. de Si, sub-sup. de Ge). (b) Configuración atómica superficie (111)-B derecha (sup. de Ge, sub-sup. de Si).

Figura 4.65: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.76 Tm ( $T = 1200$  K).

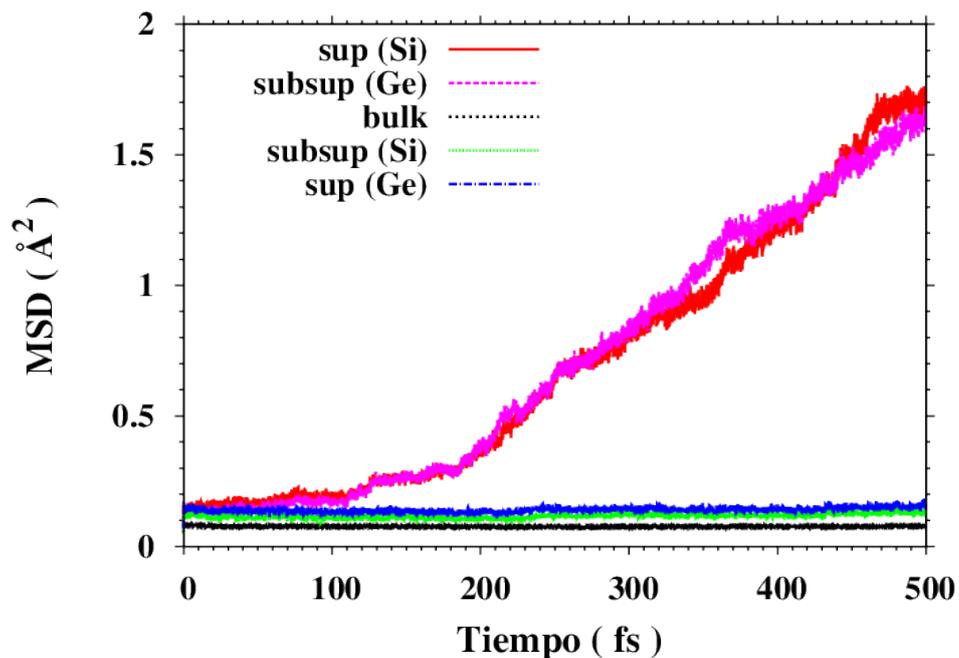
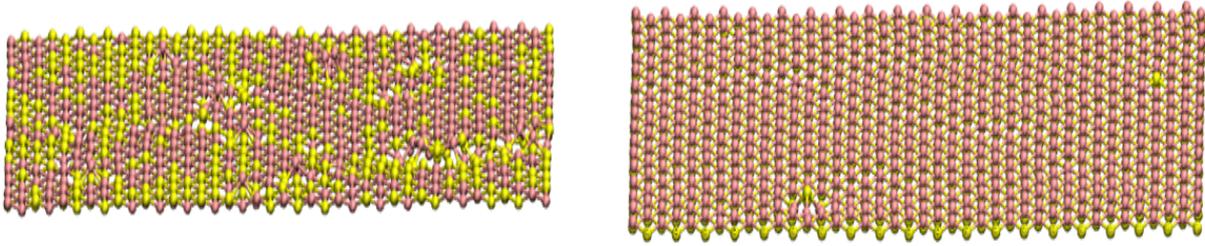


Figura 4.66: MSD para superficie (111)-B de SiGe a 0.76 Tm ( $T = 1200$  K).

Para 1200 K (0.76 Tm), en las figuras 4.65.a y 4.66, se observa que en la superficie izquierda los átomos de Si están desordenados, de tal forma que se intercambian por los de la sub-superficie de Ge, esta movilidad en las partículas se nota a partir de 100 fs, donde el MSD aumenta linealmente. En el caso de la superficie derecha, en las figuras 4.65.b y 4.66, podemos ver que la superficie está perfecta y los átomos permanecen prácticamente inmóviles.



(a) Configuración atómica superficie (111)-B izquierda (sup. de Si, sub-sup de Ge). (b) Configuración atómica superficie (111)-B derecha (sup. de Ge, sub-sup. de Si).

Figura 4.67: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.83 Tm ( $T = 1300$  K).

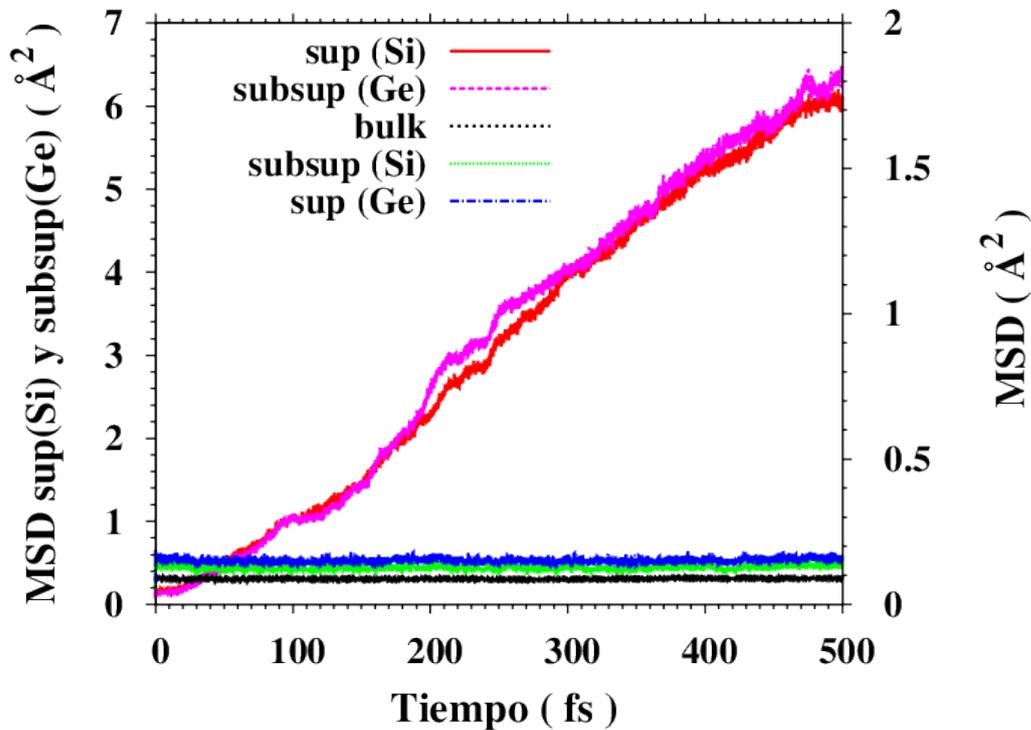
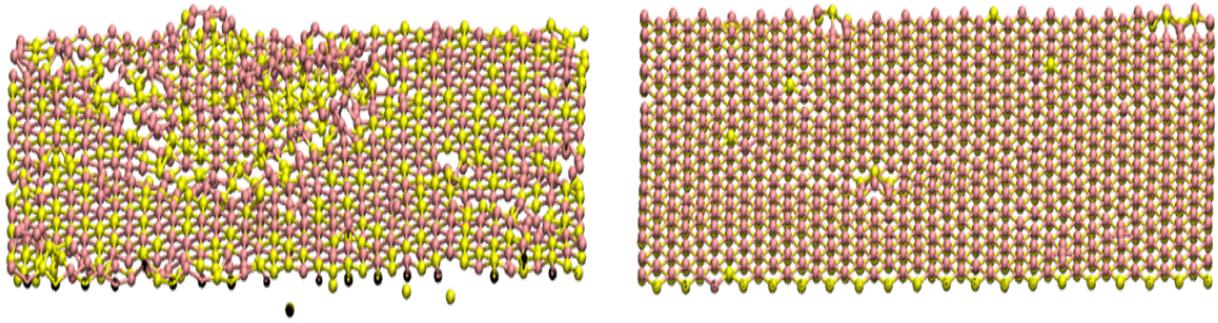


Figura 4.68: MSD para superficie (111)-B de SiGe a 0.83 Tm ( $T = 1300$  K).

Para 1300 K (0.83 Tm), la situación es igual para 1200 K, la superficie izquierda está todavía más degradada, y la movilidad de las partículas de la superficie y la sub-superficie aumenta con el tiempo. Sin embargo para la superficie derecha los átomos están perfectamente estructurados y su movilidad es baja como se observa en las figuras 4.67.b y 4.68.



(a) Configuración atómica superficie (111)-B izquierda (sup. de Si, sub-sup de Ge). (b) Configuración atómica superficie (111)-B derecha (sup. de Ge, sub-sup. de Si).

Figura 4.69: Configuraciones atómicas al final de la simulación a 0.89 Tm ( $T = 1400$  K).

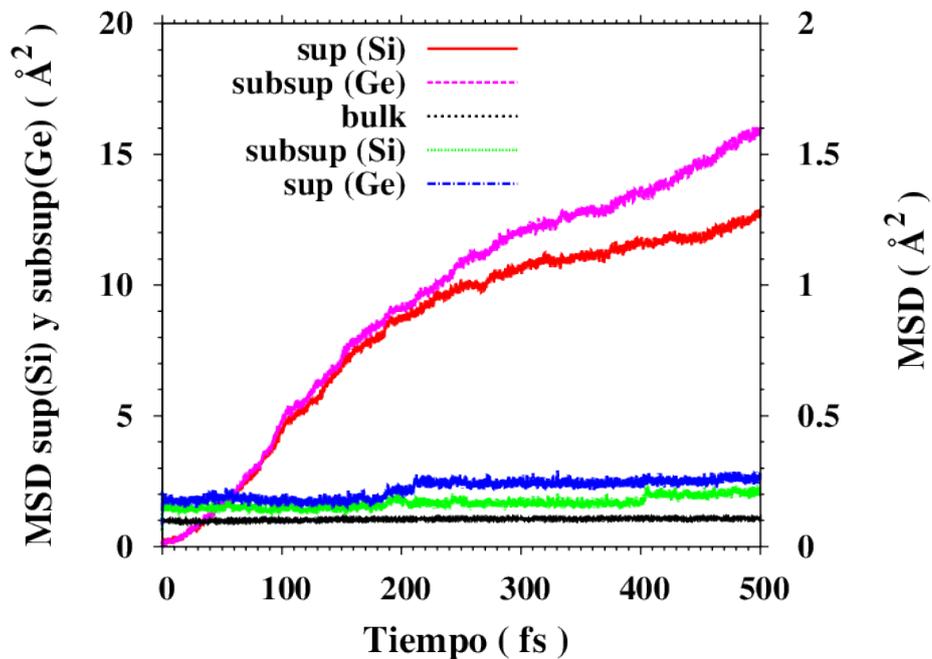


Figura 4.70: MSD para superficie (111)-B de SiGe a 0.89 Tm ( $T = 1400$  K).

Para 1400 K (0.89 Tm), la situación es la misma que la anterior para la superficie izquierda, mientras que para la superficie derecha en la figura 4.69.b se ve que los átomos superficiales comienzan a desordenarse, aunque tampoco destaca ese desorden.

En resumen para la superficie (111) de SiGe reconstruida la temperatura de operación de la superficie izquierda (Si-Ge) está en torno a 1200 - 1300 K, mientras que la superficie derecha (Ge-Si) es bastante estable y su temperatura de operación es superior a 1400 K. Este resultado es sorprendente porque en el apartado 4.3 y 4.4 la temperatura de operación del Si era superior a la del Ge para cualquier superficie.

## 4.6. Resumen

En este capítulo se ha mostrado el comportamiento del Si, Ge y SiGe, para las superficies (100) y (111). Observando que la superficie con mayor estabilidad para Si, Ge y SiGe es la (100) 2x1, p. ej. para Ge destaca que los átomos de la superficie para temperaturas por encima de la de fusión estén ordenados. Para el Si se puede destacar la aparición de una serie de reconstrucciones en la superficie (111)-A, situación que para Ge y SiGe no se aprecia. Lo más importante es que las superficies de SiGe sorprendentemente son más estables cuando los átomos de la superficie son de Ge y los de la sub-superficie de Si, que cuando los átomos de la superficie son de Si y los de la sub-superficie de Ge, en contradicción con los valores obtenidos de temperatura de fusión y energía cohesiva para Si y Ge. Además del intercambio de posiciones atómicas que tiene lugar en la orientación (111)-B para el caso de la superficie de Si y la sub-superficie de Ge.

A continuación se muestra en la tabla 4.4 la temperatura máxima que soportan las diferentes superficies.

Superficie	Si	Ge	SiGe	
			Izda.	Dcha.
(100)	$0.78 T_m^{Si}$	$0.61 T_m^{Ge}$	$0.76 T_m^{SiGe}$	$0.83 T_m^{SiGe}$
(100) 2x1	$0.95 T_m^{Si}$	$0.92 T_m^{Ge}$	$0.89 T_m^{SiGe}$	$1.02 T_m^{SiGe}$
(111)-A	$0.72 T_m^{Si}$	$0.61 T_m^{Ge}$	$0.57 T_m^{SiGe}$	$0.7 T_m^{SiGe}$
(111)-B	$0.78 T_m^{Si}$	$0.85 T_m^{Ge}$	$0.76 T_m^{SiGe}$	$0.96 T_m^{SiGe}$

Tabla 4.4: Resumen de la temperatura máxima de estabilidad de superficies con  $T_m^{Si} = 1796.11$  K,  $T_m^{Ge} = 1300.3$  K y  $T_m^{SiGe} = 1568.4$  K. Para SiGe se distinguen dos disposiciones de átomos de las superficies derecha (superficie Ge y sub-superficie Si) e izquierda (superficie Si y sub-superficie Ge).

Estos resultados se están preparando para ser enviados a la conferencia española sobre dispositivos electrónicos (CDE), que tendrá lugar del 14 al 16 de Noviembre de 2018 en Salamanca.



# Capítulo 5

## Conclusiones

En este trabajo de fin de grado hemos analizado el modelado del SiGe mediante potenciales empíricos con la intención de seleccionar el potencial que aporta una descripción más adecuada de la estructura del SiGe.

En primer lugar, hemos analizado que las simulaciones mediante dinámica molecular con potenciales empíricos son las más adecuadas para evaluar las estructuras de Si y Ge, de acuerdo al número de átomos de las celdas y los tiempos de simulación. De este modo, se ha llevado a cabo con éxito un trabajo que profundiza en el estudio de las propiedades de Si, Ge y SiGe, con el objetivo de estudiar la temperatura máxima de simulación de las superficies (100) y (111). También cabe destacar que nos ha sido muy útil el software de LAMMPS para llevar a cabo las simulaciones.

Hemos observado que el potencial de SW describe mejor el parámetro de red, la energía cohesiva y la temperatura de fusión para Si y Ge. Mientras que entre las diferentes parametrizaciones existentes elegimos la de SW-Nurminen [33] para Si y la de SW-Posselt [34] para Ge. Los resultados para Ge según Posselt son mejor que los de cualquier otra parametrización, mientras que para Si pudimos observar que las parametrizaciones de SW [24], aportaban un valor de la temperatura de fusión con un error del 0.65 %, en cambio no reproducían correctamente el valor de la energía cohesiva.

Para caracterizar el SiGe empleamos el potencial de SW, con las parametrizaciones que se indican en el apartado 3.1.3, basándonos en la regla de mezcla de Lewis y Ethier [29] expuestas en el apartado 2.2, porque es más consistente que la de Laradji [40]. A pesar de que tan solo cambian la  $\epsilon$  y la  $\lambda$ .

La elección de la regla de mezcla según Lewis y Ethier, es debido a que:

- A diferencia de Laradji no utiliza simulaciones de Monte Carlo en su estudio, por lo que como no vamos a emplear simulaciones Monte Carlo, no parece muy apto.
- La regla de mezcla de Lewis describe correctamente superficies reconstruidas de Si(100)  $2 \times 1$ .
- Respecto a los parámetros tan solo cambian  $\lambda$  y  $\epsilon$ , y la variación es pequeña, por lo que se antoja también válido poder emplear la regla de mezcla de Laradji. Al ser la diferencia entre ambas pequeña, el error cometido no será abultado.

Hemos concluido cuál es el parámetro de red, la energía cohesiva y la temperatura de fusión para SiGe, observando que su valor se encuentra entre los valores de Si y Ge para SW de las tablas 3.1 y 3.2. El potencial de Tersoff aporta resultados poco consistentes para la temperatura de fusión del SiGe, porque en las tablas 3.3, 3.4 y 3.6 se observa que su valor es superior al del Ge, además en cualquier caso sobrestima demasiado la temperatura de fusión de los materiales estudiados. Estos resultados se han enviado a la conferencia española sobre dispositivos electrónicos (CDE), que tendrá lugar del 14 al 16 de Noviembre de 2018 en Salamanca, el Abstract enviado se puede observar en el *Apéndice C*. Aunque a la fecha en que se redactó esta memoria no se conoce si se ha aceptado la contribución o no.

Finalmente, en el estudio de superficies hemos concluido que la superficie con mayor estabilidad para Si, Ge y SiGe es la (100) 2x1. Observando que para Ge incluso para temperaturas por encima de la de fusión los átomos están ordenados. Para el Si también se han visualizado una serie de reconstrucciones en la superficie (111) con un átomo libre en la superficie, situación que para Ge y SiGe no se aprecia. También hemos observado que las superficies para SiGe sorprendentemente son más estables cuando los átomos de la superficie son de Ge y los de la sub-superficie de Si, que cuando la superficie es de Si y la sub-superficie de Ge, en contradicción con los valores obtenidos de la temperatura de fusión y energía cohesiva. Respecto a la estabilidad relativa de las superficies, hemos observado que es mayor en la orientación (111) respecto la (100) a baja temperatura, y para el caso de temperaturas altas es más estable la (100) respecto (111), suponiendo que las superficies están idealmente reconstruidas. Estos resultados se están preparando para ser enviados a la conferencia española sobre dispositivos electrónicos (CDE), que tendrá lugar del 14 al 16 de Noviembre de 2018 en Salamanca.

## 5.1. Futuras líneas de investigación

A continuación se indican algunas de las líneas futuras a seguir propuestas para completar y ampliar este estudio.

- **Estudio de por qué la estructura de tipo Zinc-Blenda con átomos de Ge en la superficie y Si en la sub-superficie es más estable que la superficie con átomos de Si en la superficie y Ge en la sub-superficie.**

En las simulaciones para Si y Ge se ha observado como las superficies de Si eran más estables que las de Ge. Sin embargo para el caso en el que mezclamos Si y Ge, hemos observado que asombrosamente el enlace de Ge y Si, para superficie y sub-superficie respectivamente, es más estable que el de Si y Ge. En principio la energía cohesiva del Si es mayor que la del Ge, y teóricamente sería más estable la superficie con átomos de Si. Por lo que deberemos estudiar cual es la energía necesaria para arrancar un átomo en el sistema de SiGe dependiendo de la posición de los átomos en la superficie. Un primer indicio se puede deber a que como la sub-superficie es de Ge, aporta una menor estabilidad que si es de Si. De todos modos es un resultado interesante que no esperábamos encontrar como se observa en la sección 4.3.

- **Estudio de mecanismos de difusión e interdifusión en superficies de SiGe.**

El estudio de las propiedades del Si y el Ge contribuye a aportar información relevante para el crecimiento de capas, analizando las diferentes superficies y las reconstrucciones que se ocasionan cuando se sitúa un átomo con tan solo un enlace. Por eso es importante analizar por qué para la superficie (111)-B las posiciones de los átomos de Si y Ge se intercambian para la superficie izquierda (superficie Si y sub-superficie Ge) y no para la derecha (superficie Ge y sub-superficie Si), de acuerdo a las figuras 4.66, 4.68 y 4.70.

- **Análisis de la reconstrucción de superficie (111)-A para Si.**

En la superficie (111)-A se observó un patrón de agrupamiento entre los átomos que tenían tan solo un enlace unido, apreciando agrupamientos con forma de rombo, pero no hay la suficiente precisión en nuestras simulaciones como para establecer que agrupamiento se ocasiona. Por lo que sería interesante estudiar las situaciones en las que tienen lugar esas agrupaciones, y estudiarlas para SiGe, donde el Ge parece que evita esa visualización.

- **Estudio de la  $g(r)$  para distancias mayores**

En las simulaciones con LAMMPS la  $g(r)$  por defecto se calcula hasta el máximo de fuerza definido por el potencial empleado. Y sería interesante extender ese cálculo a distancias del orden del parámetro de red, para visualizar completamente la coexistencia de Si amorfo y líquido en la zona B.



# Capítulo 6

## Bibliografía

- [1] J. Stangl, V. Holý y G. Bauer. "Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures". *Reviews of Modern Physics*. **76** 726 (2004).
- [2] P. Roblin y H. Rohdin. "High-speed heterostructure devices from device concepts to circuit modeling". Cambridge University Press, 2005.
- [3] Información obtenida de:  
[https://www.intel.com/pressroom/kits/advancedtech/doodle/ref\\_strain/strain.htm](https://www.intel.com/pressroom/kits/advancedtech/doodle/ref_strain/strain.htm).
- [4] M. Roser and H. Ritchie. "Technological Progress". (2018). Publicado online en:  
<https://www.ourworldindata.org/technological-progress>.
- [5] M. Miyao and T. Tanaka and K. Toko and M. Tanaka. "Giant Ge-on-Insulator Formation by Si-Ge Mixing-Triggered Liquid-Phase Epitaxy". *Applied Physics Express*. **2**, 045503 (2009).
- [6] S.M. Sze. "Physics of Semiconductor Devices". John Wiley and Sons,(1981).
- [7] Información obtenida de :  
<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity>
- [8] J K.J. Kuhn et al. Past. "SiGe and CMOS Transistor Scaling. Intel Corporation, Logic Technology Developments", 2010.
- [9] D. L. Harame y B. S. Meyerson. "The early history of IBM's SiGe mixed signal technology". *IEEE Transactions on Electron Devices*. **48**, 2555-2567 (2001).
- [10] P. Clancy y Q. Yu. "Molecular dynamics simulation of cristal growth in SiGe/Si (100) heterostructures". *Journal of Crystal Growth*. **149** 45-58 (1995).
- [11] G. Bauer y F. Schäffler. "Self-assembled Si and SiGe nanostructures: New growth concepts and structural analysis". *Physica Status Solidi (a)*. **203**, volumen 14, paginas 3496-3505.
- [12] T. Schwarz-Selinger, Y. L. Foo, David G. Cahill y J. E. Greene. "Surface mass transport and island nucleation during growth of Ge on laser textured Si(001)". *Phys. Rev. B*. **65** 125317 (2002).

- [13] Información obtenida de:  
<https://www.ele.uva.es/~mmm/projects/>
- [14] International Technology Roadmap for Semiconductors, 2008.  
[http://public\\_itrs.net](http://public_itrs.net)
- [15] L. A. Marques Cuesta. “Simulación del sputtering y de la cristalización producidos por bombardeo iónico de silicio”. Tesis doctoral. Páginas 9-30, 1996.
- [16] I. Santos Tejido. “Multiscale modeling of dopant implantation and diffusion in crystalline and amorphous silicon”. Tesis doctoral, Páginas 65-79 (2010).
- [17] Información obtenida de:  
<https://www.ele.uva.es/~mmm/research/atomistic-modeling-techniques/>
- [18] Información obtenida de:  
[https://lammps.sandia.gov/doc/Section\\_intro.html](https://lammps.sandia.gov/doc/Section_intro.html)
- [19] S. Monaghan, A. J. de Vries, V. Bourenkov y J. C. Greer. “Report on multiscale approaches to modelling for nanotechnology”. Tyndall National Institute. Capítulo 4. [http://www.phantomsnet.net/files/Report\\_on\\_Modelling.pdf](http://www.phantomsnet.net/files/Report_on_Modelling.pdf)
- [20] J. Tersoff. “New empirical model for the structural properties of silicon”. Phys. Rev. Lett. **56**, 632-635 (1986).
- [21] J. Tersoff. “New empirical approach for the structure and energy of covalent systems”. Phys. Rev. B. **37**, 6991-7000 (1988).
- [22] J. Tersoff. “Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties”. Phys. Rev. B. **38**, 9902-9905 (1988).
- [23] J. Tersoff. “Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems”. Phys. Rev. B. **39**, 5566-5568 (1989).
- [24] Frank H. Stillinger y T. A. Weber. “Computer simulation of local order in condensed phases of silicon”. Phys. Rev. B. **31**, 5262-5271 (1985).
- [25] K. Ding y H. C. Andersen. “Molecular-dynamics simulation of amorphous germanium”. Phys. Rev. B. **34**, 6987-6991 (1986).
- [26] H. Balamane, W. A. Tiller y T. Halicioglu . “Comparative study of silicon empirical interatomic potentials”. Phys. Rev. B **46** 2250-2279 (1992).
- [27] S. J. Cook y P. Clancy. “Comparison of semi-empirical potential functions for silicon and germanium”. Phys. Rev. B. **47**, 7686-7699 (1993).
- [28] M. Z. Bazant, E. Kaxiras y J. F. Justo, “Environment-dependent interatomic potential for bulk silicon”. Phys. Rev. B **56**, 8542 (1997).
- [29] M. S. Daw, M. I. Baskes, “Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals”. Phys. Rev. B **29**, 6443 (1984).

- [30] M. I. Baskes, J. S. Nelson y A. F. Wright. "Semiempirical model embedded-atom potentials for silicon and germanium". *Phys. Rev. B* **40**, 6085 (1989).
- [31] M. T. Yin y M. L. Cohen . "Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transformations: Application to Si and Ge". *Phys. Rev. B.* **26**, 5668-5687 (1982)
- [32] Información obtenida de:  
<http://www.cmbi.ru.nl/redock/>
- [33] L. Nurminen, F.Tavazza, D. P. Landau , A.Kuronen y K. Kaski. "Comparative study of Si(001) surface structure and interatomic potentials in finite-temperature simulations". *Phys. Rev. B.* **67**, 035405 (2003).
- [34] M. Posselt y A. Gabriel. "Atomistic simulation of amorphous germanium and its solid phase epitaxial recrystallization". *Phys. Rev. B.* **80** (2009).
- [35] Z.Q. Wang y F. Stroud. "Monte Carlo studies of liquid semiconductor surfaces: Si and Ge". *Phys. Rev. B.* **38**, 1384-1391 (1988).
- [36] K.Nordlund, M.Ghaly, R. S. Averback, M. Caturla, T. Diaz de la Rubia y J. Tarus . "Defect production in collision cascades in elemental semiconductors and fcc metals". *Phys. Rev. B .* **57**, 7556-7570 (1998).
- [37] W.Yu, Z.Q. Wang y D. Stroud. "Empirical molecular-dynamics study of diffusion in liquid semiconductors". *Phys. Rev. B.* **54**, 13946-13954 (1996).
- [38] S. Ethier y L. J. Lewis. "Epitaxial growth of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> on Si(100) 2x1: A molecular-dynamics study" . *Journal of Materials Research.* **7**, 2817 - 2827 (1992).
- [39] M. Laradji , D.P. Landau y B. Dunweg. "Structural properties of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> alloys: A Monte Carlo simulation with the Stillinger-Weber potential". *Phys. Rev. B.* **51**, 4894-4902 (1995).
- [40] M. P. Allen y D. J. Tildesley . "Computer Simulation of Liquids". Oxford science publications. Clarendon Press. (1987).
- [41] P. C. Kelires y J. Tersoff . "Equilibrium alloy properties by direct simulation: Oscillatory segregation at the Si-Ge(100) surface". *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1164-1167 (1989).
- [42] N. O. Smith . "The Gibbs Energy Basis and Construction of Boiling Point Diagrams in Binary Systems". *Journal of Chemical Education.* **81**, 419 (2004).
- [43] Soo-Jin Park and Min-Kang Seo. "Interface Science and Composites". Chapter 3 - Solid-Liquid Interface. Academic Press 2011 **18**, 147 - 252 (2011).
- [44] L. Pastewka, A. Klemen, P. Gumbsch y M. Moseler . "Screened empirical bond-order potentials for Si-C". *Phys. Rev. B .* **87**, 205410 (2013).
- [45] J. F. Archard. "Contact and Rubbing of Flat Surfaces". *Journal of Applied Physics.* **24**, 981-988 (1953)

- [46] P. C. Kelires . “Interfacial stability and intermixing in thin-layer  $\text{Si}_n/\text{Ge}_n$  superlattices”. Phys. Rev. B . **49**, 11496-11499 (1994).
- [47] Los valores experimentales se obtienen de:  
[www.education.jlab.org/faq/index.html](http://www.education.jlab.org/faq/index.html)
- [48] P. Lopez, L. Pelaz, I. Santos, L. A. Marqués y M. Aboy. “Molecular dynamics simulations of damage production by thermal spikes in Ge”. Journal of Applied Physics. **111**, 033519 (2012).
- [49] H.Stohr y Z. W. Klemm. Anorg. Allgem. Chem. **241**, 305 (1954).
- [50] J. Schilz y V. Romanenko. “Bulk growth of silicon-germanium solid solutions”. Journal of Materials Science Materials in Electronics. **6**, 256-279 (1995).
- [51] J. F. Nye. “Physical properties of crystals”. Oxford University Press, 1957.
- [52] F. Schaffler. “Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe.”. Eds. Levinshstein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S., John Wiley Sons, Inc., 149-188 (2001).
- [53] J. J.Wortman y R. A. Evans. “Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ratio in Silicon and Germanium”. Journal of Applied Physics. **36**, 153-156 (1965).
- [54] A.A. Baski, S.C. Erwin y L.J. Whitman . “The structure of silicon surfaces from (001) to (111)”. Surface Science. **392**, 69 (1997).
- [55] M. Hortamani. “Theory of Adsorption, Diffusion and Spinpolarization of Mn on Si(001) and Si(111) Substrates”. Tesis doctoral. Capítulo 4 (2006).
- [56] G. Lu, M. Huang, M. Cuma y F. Liu. “Relative stability of Si surfaces. A first-principles study”. Surface Science **588**, 61 (2005).
- [57] W. Shimada, T. Sato y H. Tochiara. “Microscopic mechanism of the homoepitaxy on Si(111)  $7\times 7$ ”. Phys. Rev. B. **94**, 035402 (2016).
- [58] F. Liu, M. Hohage y M.G. Lagally. “Encyclopedia of Applied Physics”. Wiley-VCH Verlag GmbH. Página 321 (1999).
- [59] Información obtenida de:  
<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/>
- [60] I. Santos, L. A. Marques y L. Pelaz . “Elucidating the atomistic mechanisms driving self-diffusion of amorphous Si during annealing”. Physical Review B. **83**, 153201 (2011).

# Anexos



# Apéndice A

## Códigos implementados

Los códigos implementados tanto en LAMMPS como en C, para llevar a cabo el TFG se encuentran en el CD, divididos en carpetas según el tipo de simulación. Al principio de cada código se describe brevemente para que se ha empleado, además los puntos importantes del código están comentados en cada archivo.

Entre ellos se encuentran los empleados para calcular:

- Red de SiGe
- Parámetro red a  $T = 0$  K.
- Parámetro de red a  $T \neq 0$  K.
- Temperatura de fusión
- Constantes elásticas
- Superficies (100) y (111)

Además de los archivos de potenciales para LAMMPS.



# Apéndice B

## Tablas de datos de la Caracterización del Si y el Ge

### B.1. Datos del Silicio

Temperatura / K	Parámetro de red / Å
0	5,429
100	5.4314
300	5.4354
500	5.4392
700	5.4429
800	5.4445
900	5.4463
1100	5.4491
1300	5.452
1400	5.4531
1500	5.4543
1600	5.4556
1700	5.4569
1900	5.4591
2000	5.4602

Tabla B.1: Parámetro de red en función de la temperatura para Si con SW-Nurminen.

Temperatura / K	Parámetro de red / Å
0	5.432
100	5.435
300	5.442
400	5.446
500	5.449
700	5.457
900	5.464
1100	5.471
1300	5.478
1500	5.483
1700	5.486
1900	5.490
2000	5.491
2400	5.495

Tabla B.2: Parámetro de red en función de la temperatura para Si con Tersoff.

Temperatura / K	Parámetro de red / Å
0	5.432
300	5.437
1400	5.456
1500	5.457
1600	5.459
1900	5.462
2000	5.463

Tabla B.3: Parámetro de red en función de la temperatura para Si con SW.

## B.2. Datos del Germanio

	Parámetro de red / Å		
Temperatura / K	SW	SW-2	SW-4
0	5.654	5.654	5.651
300	5.663	5.661	5.66
1200	5.693	5.679	5.674
1300	5.695	5.681	5.675
1400	5.698	5.683	5.676
1500	5.699	5.685	5.677

Tabla B.4: Parámetro de red en función de la temperatura para Ge en varias parametrizaciones de SW.

Temperatura / K	Parámetro de red / Å
0	5.654
100	5.6561
300	5.6608
500	5.6654
600	5.6673
700	5.6692
800	5.6712
900	5.6727
1000	5.674
1100	5.6753
1200	5.6772
1300	5.6783
1400	5.6792
1500	5.6802

Tabla B.5: Parámetro de red en función de la temperatura para Ge con SW-Posselt.

Temperatura / K	Parámetro de red / Å
0	5.657
100	5.662
300	5.671
400	5.676
500	5.681
700	5.69
900	5.7
1100	5.709
1300	5.717
1500	5.724
2400	5.74

Tabla B.6: Parámetro de red en función de la temperatura para Ge con Tersoff.

### B.3. Datos del SiGe

Temperatura / K	Parámetro de red / Å
0	5.542
100	5.546
300	5.553
500	5.561
700	5.571
900	5.578
1100	5.587
1300	5.594
1500	5.6
1700	5.605
1900	5.609
2100	5.612
2300	5.6155
2400	5.6159
2500	5.6163

Tabla B.7: Parámetro de red en función de la temperatura para SiGe con Tersoff.

Temperatura / K	Parámetro de red / Å
0	5.5415
100	5.5437
300	5.5479
400	5.5498
500	5.5517
600	5.5537
700	5.5552
800	5.5568
900	5.5586
1000	5.56
1100	5.5615
1200	5.5629
1300	5.5646
1400	5.5659
1500	5.5674

Tabla B.8: Parámetro de red en función de la temperatura para SiGe-SW (Nurminen + Posselt)Lewis.

## B.4. Constantes elásticas

	$C_{11}$ / GPa	$C_{12}$ / GPa	$C_{44}$ / GPa
Tersoff	142.5	75.4	69
SW	151.4	76.4	56.4
SW-Nurminen	161.8	81.7	60.3

Tabla B.9: Constantes elásticas de Si con Tersoff, SW y SW-Nurminen.

	Temperatura / K	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
SW	0	138.3	50.9	58.8
SW-2	0	118.7	59.9	44.3
	300	$116,8 \pm 0,11$	$60,0 \pm 0,08$	$44,4 \pm 1,6$
SW-4	0	116.4	61.5	42.0
	300	$114,5 \pm 0,13$	$61,7 \pm 0,09$	$42,1 \pm 1,6$
SW-P	0	117.8	61.2	43.12
Tersoff	0	138.5	44.4	66.8
SW-3	0	97.8	49.4	36.5
SW-5	0	100.4	53.1	36.2
SW-6	0	98.2	49.6	36.6

Tabla B.10: Constantes elásticas de Ge con SW, SW-2, SW-4, SW-3, SW-5, SW-6, SW-Posselt y Tersoff.

	$C_{11}$ / GPa	$C_{12}$ / GPa	$C_{44}$ / GPa
Tersoff	142.5	58.2	69.7
SW(N + P)-Lewis	137.9	70.6	50.9

Tabla B.11: Constantes elásticas para SiGe con Tersoff y SW.

## Apéndice C

Abstract enviado al Congreso de  
Dispositivos Electrónicos (CDE) de  
Salamanca 2018.

# Modeling SiGe through classical molecular dynamics simulations: chasing an appropriate empirical potential

L. Martín, I. Santos\*, H. Zaoui, P. López, L. A. Marqués, M. Aboy, L. Pelaz

Departamento de Electricidad y Electrónica, E.T.S.I. Telecomunicación, Universidad de Valladolid  
Paseo Belén 15, 47011, Valladolid, Spain. \*Corresponding author: [ivasan@tel.uva.es](mailto:ivasan@tel.uva.es), (+34) 983 423683 ext. 5512

## 1. Introduction

SiGe has a great relevance in the semiconductor industry from its key role in sub 45 nm strained-Si CMOS technologies [1], to modern 3D structures with potential applications such as quantum dots in optoelectronics [2, 3]. Further advances in these fields require an accurate knowledge of the phenomena occurring at the atomic level, and atomistic simulations can be very helpful in this task [4]. Classical molecular dynamics (MD) simulations offer a good balance between computational cost, system size, and simulation time. Nevertheless, the empirical potential used has to properly reproduce the properties of the system under study.

There are widely used and well known empirical potentials for Si, such as the so called Tersoff [5], Stillinger-Webber (SW) [6,7], MEAM [8], and EDIP [9] potentials. On the contrary, only Tersoff [5] and SW [10-14] potentials have parametrizations for Ge. For SiGe adequate mixing rules are necessary to describe Si-Ge interactions, which are well defined for Tersoff potential [5] while different approaches exist for SW potentials [15, 16]. A careful selection of empirical potentials for Si and Ge and the mixing rules for SiGe is essential to extract meaningful results from MD simulations.

In this study, we compare how different empirical potentials reproduce basic properties of Si, Ge and SiGe. We focus on the lattice parameter ( $l_0$ ), the cohesive energy ( $E_{coh}$ ) and the melting temperature ( $T_m$ ).  $l_0$  is key to properly describe the lattice mismatch on SiGe heterostructures.  $E_{coh}$  is the depth of the potential well at the bonding distance and influences atom dynamics (i.e. how easily atoms can escape their lattice sites and diffuse). A correct  $T_m$  assures the agreement between simulated and experimental temperatures, which is necessary to calculate diffusion coefficients and migration energies.

## 2. Simulation details

We used LAMMPS code [17] for our simulations. For evaluating  $l_0$  and  $E_{coh}$ , we relaxed the zinc-blende structure of Si, Ge and SiGe with different lattice parameters using conjugate-gradients, and we evaluated the energy and pressure of the relaxed structure. Figure 1 shows the results for Si described with the Tersoff potential. We determined  $l_0$  and  $E_{coh}$  from the minimum energy – zero pressure point. For calculating  $T_m$ , we simulated the coexistence of the solid and the liquid phases of the material at zero pressure. This liquid-solid

system reaches an equilibrium state at  $T_m$ .

## 3. Results and discussion

Table 1 summarizes the calculated  $l_0$ ,  $E_{coh}$  at 0 K and  $T_m$  for Si. These magnitudes were also evaluated in original works [5-7], so they were used as tests of our simulations. The three potentials properly reproduce  $l_0$ , while only Tersoff [5] and Ref. [7] for SW potential provide adequate values of  $E_{coh}$ . With respect to  $T_m$ , Tersoff overestimates it, which is a well known fact and a temperature scaling is commonly performed to overcome this limitation [18]. SW potential from Ref. [6] results in  $T_m$  in good agreement with the experimental value, while Ref. [7] overestimates it by 6.4 %.

Table 2 summarizes the calculated  $l_0$ ,  $E_{coh}$  and  $T_m$  for Ge. Tersoff potential provides adequate values for  $l_0$  and  $E_{coh}$ , but  $T_m$  is highly overestimated and it is similar to Si  $T_m$ . In the case of SW, the parametrization of Ref. [14] provides the better compromise for  $l_0$ ,  $E_{coh}$  and  $T_m$ . This parametrization overestimates  $T_m$  by 7.4 %, similar to Ref. [7] for Si.

Table 3 summarizes the calculated  $l_0$ ,  $E_{coh}$  and  $T_m$  for SiGe. In the case of SW, we selected parametrizations of Ref. [7] for Si and Ref. [14] for Ge (as they correctly reproduce  $l_0$  and  $E_{coh}$ , while slightly overestimate  $T_m$  in the same proportion), and the Ethier's [15] and Laradji's [16] mixing rules. Tersoff potential provides adequate values for  $l_0$  and  $E_{coh}$ , but  $T_m$  is overestimated. In the case of SW, both mixing rules show equivalent results for  $l_0$  and  $E_{coh}$ . We considered Ethier's [15] mixing rules for calculating  $T_m$ , which is overestimated by 8.2 %, similar to Ref. [7] for Si and Ref. [14] for Ge.

## 4. Conclusions and future work

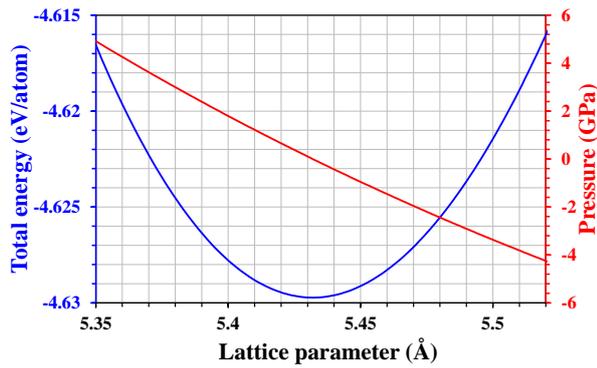
Our study shows that Nurminen's [6] and Posselt's [14] parametrizations of SW empirical potential show the better compromise for describing  $l_0$ ,  $E_{coh}$  and  $T_m$  for Si and Ge, respectively. Regarding the SiGe, Ethier's [15] and Laradji's [16] criteria offer similar results. Other SiGe compositions and material properties will be considered for completeness.

## 5. Acknowledgements

This work has been funded by the Spanish Government under project TEC2017-86150-P, and the JCyL Consejería de Educación y Cultura under projects VA097P17 and VA119G18.

## References

- [1] E. Parton and P. Verheyen, III-Vs Review 19, 28 (2006).  
 [2] F. A. Zwaneburg, *et al.* Rev. Mod. Phys. 85, 961 (2013).  
 [3] J. Zhang, Chem. Soc. Rev. 44, 26 (2015).  
 [4] I. Martin-Bragado and A. Sarikov, Mater. Sci. Semicond. Process. 42, 223 (2016).  
 [5] J. Tersoff, Phys. Rev. B 39, 5566 (1989).  
 [6] F.H. Stillinger and T. A. Weber, Phys. Rev. B 31, 5262 (1985).  
 [7] L. Nurminen, *et al.*, Phys. Rev. B 67, 035405 (2003).  
 [8] M. I. Baskes Phys. Rev. B 46, 2727 (1992).  
 [9] J.F. Justo, *et al.* Phys Rev B, 58, 2539 (1998).  
 [10] K. Ding and H. C. Andersen, Phys. Rev. B 34, 6987 (1986).  
 [11] Z. Q. Wang and D. Stroud, Phys. Rev. B 38, 1384 (1988).  
 [12] K. Nordlund, *et al.* Phys. Rev. B 57, 7556 (1998).  
 [13] W. Yu, Z. Q. Wang, and D. Stroud, Phys. Rev. B 54, 13946 (1996).  
 [14] M. Posselt and A. Gabriel, Phys. Rev. B 80, 045202 (2009).  
 [15] S. Ethier and L. J. Lewis, J. Mater. Res. 7, 2817 (1992).  
 [16] M. Laradji, D.P. Landau, and B. Dünweg, Phys. Rev. B 51, 4894 (1995).  
 [17] S. Plimpton, J. Comput. Phys. 117, 1 (1995), <http://lammmps.sandia.gov>  
 [18] L.A. Marqués, *et al.* Phys. Rev. B 71, 085204 (2005).  
 [19] M.T. Yin and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 24, 6121 (1981)



**Fig.1.** Total energy and pressure as a function of the lattice parameter in Si described with Tersoff empirical potential.

	SILICON			
	Tersoff [5]	SW		Exp. [19]
		Ref. [6]	Ref. [7]	
$l_0$ (Å)	5.432 ✓	5.432 ✓	5.429 ✓	5.429
$E_{coh}$ (eV/atom)	4.629 ✓	4.337 ✗	4.632 ✓	4.63
$T_m$ (K)	2444 ✗	1665 ✓	1795 ≈	1687

**Table 1.** Calculated lattice parameter, cohesive energy and melting temperature for Si, along with experimental values. Marks and colors show the agreement (✓, green), disagreement (✗, red) or precaution (≈, yellow) of calculations with respect to experimental values.

	GERMANIUM								
	Tersoff [5]	SW						Exp. [19]	
		Ref. [10]	Ref. [11]	Ref. [12]	Ref. [13] Model A	Ref. [13] Model B	Ref. [13] "Scaled"		Ref. [14]
$l_0$ (Å)	5.657 ✓	5.654 ✓	5.654 ✓	5.654 ✓	5.651 ✓	5.742 ✗	5.712 ✗	5.654 ✓	5.652
$E_{coh}$ (eV/atom)	3.851 ✓	3.860 ✓	3.836 ✓	3.160 ✗	3.850 ✓	3.480 ✗	3.324 ✗	3.860 ✓	3.85
$T_m$ (K)	2467 ✗	2885 ✗	1484 ✗	-	1000 ✗	-	-	1300 ≈	1211

**Table 2.** Calculated lattice parameter, cohesive energy and melting temperature for Ge, along with experimental values. Marks and colors show the agreement (✓, green), disagreement (✗, red) or precaution (≈, yellow) of calculations with respect to experimental values.

	SILICON GERMANIUM			
	Tersoff [5]	SW		Exp.
		Ref. [15]	Ref. [16]	
$l_0$ (Å)	5.542 ✓	5.541 ✓	5.541 ✓	5.54
$E_{coh}$ (eV/atom)	4.231 ✓	4.227 ✓	4.230 ✓	4.24
$T_m$ (K)	2516 ✗	1568 ≈	-	1449

**Table 3.** Calculated lattice parameter, cohesive energy and melting temperature for SiGe, along with experimental values. Experimental values are calculated as the average of the properties of Si and Ge. Marks and colors show the agreement (✓, green), disagreement (✗, red) or precaution (≈, yellow) of calculations with respect to experimental values.