



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

**CARACTERIZACIÓN DE AGREGADOS
DE VACANTES EN SILICIO CRISTALINO**

Autor: Fernando Otero Calzada

Tutor: Iván Santos Tejido

INDICE

1- Introducción: importancia de las vacantes en Si	1
1.1. ¿Por qué las vacantes?.....	1
1.2- ¿Por qué el silicio?	4
1.3- Objetivos.....	4
2.- Termodinámica de defectos: energías de formación, concentraciones, mecanismos de difusión.	6
2.1- Energías de formación y concentraciones de equilibrio	6
2.2- Mecanismos de difusión	8
2.2.1- Difusión por vacantes	9
2.2.2- Difusión por intersticiales	10
2.3- Técnicas de minimización energética.....	11
2.3.1- Simulaciones Monte Carlo:	12
2.3.2- Simulaciones de Dinámica Molecular:	12
2.3.3- Algoritmos genéticos	12
2.3.4- Gradientes conjugados	13
3- Simulaciones de dinámica molecular: fundamentos, aplicaciones y limitaciones .	19
3.1- Potenciales empíricos	19
3.2- Potencial de Tersoff para el silicio	21
3.3- Interacciones de alta energía	24
3.4- Dinámica Molecular (MD).....	25
3.5- Detalles de las simulaciones realizadas.....	26
3.5.1- Propiedades Fundamentales	26
3.5.2- Procesos de Annealing	26
4- Resultados de las simulaciones	28
4.1- Tamaño de celda: Convergencia.....	28
4.1.1- Introducción	28
4.1.2- Cálculo	28
4.2- Energía de referencia: silicio cristalino	31
4.2.1- Introducción: Ecuación de estado de Murnaghan.....	31
4.2.2- 0K-cSi.....	32
4.2.3- 1200K-cSi.....	33

4.3- Procesos de annealing a 1200K: Resultados	34
4.3.1- Monovacante en cSi.....	35
4.3.2- Divacante en cSi	45
4.3.3- Trivacante en cSi	61
4.3.4- Tetravacante en cSi	76
4.3.5- Pentavacante en cSi	90
4.4- Niveles fundamentales, comparación y análisis bibliográfico.....	103
4.4.1- Niveles fundamentales	103
4.4.2- Bibliografía sobre configuraciones existente.....	104
4.4.3- Conclusiones	105
5- Bibliografía y referencias	106
6- ANEXO: Índice de Figuras	108
7- ANEXO: Índice de Tablas	115

1- Introducción: importancia de las vacantes en Si

Desde hace décadas el estudio y caracterización de semiconductores como el Silicio y el Germanio ha cobrado gran importancia debido al desarrollo de la electrónica. Una parte importante de esa caracterización es el desarrollo de modelos que den cuenta de la difusión y aglomerado de defectos cristalinos a la vez que informen de los mecanismos responsables de su formación.

Inicialmente el interés se centró en el estudio de los intersticiales, es decir, átomos desplazados de sus posiciones de red y obligados a situarse en los intersticios entre átomos. Debido al papel que estos jugaban en los procesos de dopado de semiconductores (la base de la manufacturación de componentes electrónicos), pronto se publicaron una gran cantidad de artículos científicos mostrando los resultados obtenidos en las investigaciones a este respecto.

La realización de pruebas experimentales no siempre era capaz de proporcionar la información necesaria, ya que en esas condiciones no era posible aislar y estudiar por separado cada uno de los efectos, por lo que resultaba difícil obtener una interpretación clara de los resultados. Por ello las simulaciones suponen una alternativa rápida y económica para obtener información sobre estos procesos.

1.1. ¿Por qué las vacantes?

Nos referimos como daño de desplazamiento a la extracción de átomos de sus posiciones naturales en la red debido al impacto de radiación de alta energía. El resultado de este daño es la generación de un par vacante-intersticial que causa degradación de las propiedades electrónicas y ópticas de los dispositivos y materiales. Esta degradación puede explicarse como resultado de la introducción de niveles intermedios en la banda energética prohibida, lo que cambia propiedades como la tasa de recombinación o la concentración de portadores mayoritarios.

El estudio de los defectos puntuales juega un papel fundamental a la hora de proponer modelos teóricos que puedan reproducir el comportamiento de los sistemas físicos a

más grande escala. Es por eso que la información obtenida en trabajos como este es imprescindible si se quieren desarrollar técnicas de simulación más precisas y con menos limitaciones en términos de consumo de recursos y tiempo invertido.

Por otra parte, este tipo de daño juega un papel especialmente importante en diferentes dispositivos y aplicaciones:

I. Detectores de partículas

Recientemente la mayor aplicación técnica relacionada con el daño por desplazamiento ha sido el desarrollo de detectores de partículas resistentes a la radiación para su uso en el Gran Colisionador de Hadrones (en inglés Large Hadron Collider: LHC) del Consejo Europeo para la Investigación Nuclear (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire: CERN). El LHC comenzó a operar a pleno rendimiento en 2009 y emplea la primera generación de detectores de silicio “*endurecido*” diseñados para operar bajo densidades de impacto de alrededor de $1E15$ neutrones/cm² con energías equivalentes a 1MeV. Estos requisitos de trabajo exigen una extrema tolerancia al daño por desplazamiento.

II. Matrices “*arrays*” de generación de imágenes

Los principales dispositivos de generación de imagen en uso hoy en día son los dispositivos de carga acoplada (charge coupled device: CCD) y los sensores de pixel activos (active pixel sensors: APS) normalmente referidos como semiconductor complementario de óxido metálico (complementary metal-oxide-semiconductor: CMOS) que consisten en matrices que pueden llegar a contener millones de pixeles.

Al ser utilizados en misiones espaciales, el daño por desplazamiento y la radiación ionizante causan una degradación en los dispositivos que no es fácil de mitigar. La pérdida de eficiencia de transferencia de carga en una CCD provoca una pérdida en la señal. Debido a la presencia de defectos en los detectores aparece un ruido en la señal conocido como señal telegráfica aleatoria (random telegraph signal: RTS) que aumenta los niveles ya existentes de ruido e interfiere con los procesos de

calibrado. Aún no se han logrado describir con precisión los mecanismos detrás de este efecto.

III. Células solares

Los efectos de daño por desplazamiento son importantes en dispositivos fotovoltaicos que operen bajo radiación espacial. Una gran cantidad de experimentos y análisis de estos efectos en células solares han sido realizados durante años. El efecto dominante responsable de la degradación es la reducción del tiempo de vida de los portadores minoritarios, lo que con lleva una reducción de la corriente foto-generada de colección de portadores, con la correspondiente disminución de potencia suministrada. Aunque las células fotovoltaicas son esencialmente diodos simples, la interacción entre la radiación ambiental a la que están expuestas y sus respuestas ópticas y electrónicas, da lugar a un comportamiento complejo.

IV. Viaje espacial y radiación

La radiación ambiental en el espacio es sustancialmente diferente a la presente en la Tierra. Partículas altamente energéticas y cargadas constituyen la mayor parte de la radiación en el espacio profundo, mientras que en la Tierra se trata de rayos γ y partículas α poco energéticas. Esta diferencia hace difícil estimar los riesgos para la salud que el viaje espacial conlleva. De hecho, resulta difícil el aislamiento debido a las altas energías de las partículas y la extrema limitación en el peso de las naves. La comprensión de las bases físicas de la interacción de la radiación espacial con la materia es esencial tanto para desarrollar protecciones efectivas como para conocer el impacto sobre la salud.

V. Otros dispositivos

Los optoacopladores contienen componentes susceptibles a los efectos de daño por desplazamiento, incluyendo diodos emisores de luz (light-emitting diode: LED),

fotodiodos y fototransistores. Todos estos dispositivos sufrirán degradado debido a la introducción de centros de generación y recombinación. La luminosidad emitida por los LEDs disminuye, la respuesta de fotodiodos y fototransistores se degrada y la ganancia del fototransistor se reduce.

1.2- ¿Por qué el silicio?

El silicio sigue siendo a día de hoy uno de los componentes más usados en la manufactura de componentes electrónicos tanto por sus buenas cualidades semiconductoras como por lo económico que resulta trabajar con este material: Los grandes detectores de partículas del LHC y el Super Gran Colisionador de Hadrones (Super Large Hadron Collider: SLHC) en el en el CERN, por ejemplo, consisten en detectores de micro-tira de silicio. El silicio también está presente en la mayoría de los dispositivos fotovoltaicos, así como gran parte de la fotoelectrónica. Precisamente por eso, resulta conveniente tomar como punto de partida para el estudio de las vacantes redes cristalinas de silicio tal y como se ha hecho en las simulaciones de este trabajo.

1.3- Objetivos

Dicho esto, nuestro trabajo se ha centrado en el estudio de la difusión y agregado de vacantes en silicio cristalino. Utilizando técnicas de simulación MD (sobre las que hablaremos con extensión más adelante) hemos obtenido primero información sobre propiedades fundamentales del silicio cristalino en las que hemos basado el estudio posterior y que han servido al compararlas con la bibliografía, como confirmación de los modelos teóricos sobre los que se basan el resto de los cálculos.

Además se hicieron simulaciones de dinámica molecular incluyendo redes con distinto número de vacantes durante procesos de *annealing* a alta temperatura. Nuestro objetivo consistió en identificar las distintas configuraciones, así como su caracterización por los parámetros fundamentales (energía de formación, probabilidad de aparición o su simetría). El objetivo último es identificar y caracterizar cuáles son las estructuras más

comunes que forman entre sí pequeños números de vacantes y analizar la relación que exista entre estas diferentes configuraciones.

2.- Termodinámica de defectos: energías de formación, concentraciones, mecanismos de difusión.

El estudio de los defectos puntuales en semiconductores ha atraído mucha atención debido al papel crucial que dichos defectos juegan en varias propiedades de los materiales. Ciertos defectos capturan portadores y afectan por consiguiente a la conductividad eléctrica de los semiconductores. Por tanto, el control de los defectos es necesario a la hora de implementar cualquier aplicación tecnológica.

La vacante de silicio es un defecto fundamental que ha sido estudiado extensivamente tanto de forma teórica como experimental. La energía de formación ha sido estimada entre 3.1 y 4.1 eV en algunos estudios experimentales. A altas temperaturas hasta la temperatura de fusión se observa una cierta concentración de vacantes en equilibrio térmico.

2.1- Energías de formación y concentraciones de equilibrio

Partimos de la expresión de la energía de formación de una vacante:

$$E^f = E_{N-1}^V - \left(\frac{N-1}{N}\right) E_N \quad [Ec.1]$$

Donde E^f es la energía de formación de la vacante, E_{N-1}^V es la energía total de la red conteniendo la configuración de la monovacante, E_N es la energía total de la red perfecta y N es el número de átomos. Expresión que puede incluir cualquier número de vacantes escrita como:

$$E^f = E_{N-n}^V - \left(\frac{N-n}{N}\right) E_N \quad [Ec.2]$$

Siendo n el número de vacantes introducidas en la red.

Puesto que nuestras simulaciones (tal y como especificaremos más adelante) se han realizado a temperatura y volumen constante, el potencial termodinámico que nos ha

resultado interesante para dar cuenta del equilibrio en nuestro sistema ha sido la función de Helmholtz.

$$F(T, V, n_i) = E - ST$$

$$dF(T, V, n_i) = -SdT - pdV + \sum \mu_r dn_r + \sum \mu_v dn_v \quad [Ec3]$$

Donde μ_r y n_r son el número de átomos de red y su potencial químico mientras que μ_v y n_v se refieren a las vacantes.

Visto esto, la energía de Helmholtz nos da las condiciones de equilibrio de un sistema isoterma y rígido tal como es el nuestro.

Si queremos obtener una expresión para la concentración de equilibrio de una determinada configuración tendremos que minimizar esta función de Helmholtz con respecto al número de vacantes.

$$\frac{\delta F(T, V, n_i)}{\delta n_v} \equiv 0 \quad [Ec.4]$$

Que al ignorar efectos entrópicos nos da:

$$C_0(T) \approx N_0 \exp\left(-\frac{E^f}{k_B T}\right) \quad [Ec.5]$$

Donde N_0 , k_B y T son el número total de átomos por unidad de volumen, la constante de Boltzman y la temperatura respectivamente.

Suponiendo que la energía de formación no varía significativamente con la temperatura, tendremos un comportamiento de tipo Arrhenius para la concentración en función de la temperatura. Es decir, una dependencia lineal entre el logaritmo de la concentración y el inverso de la temperatura. Hay que tener en cuenta que experimentalmente para poder garantizar equilibrio termodinámico son necesarias altas temperaturas (aproximadamente $>0.5 T^{\text{Fusión}}$).

2.2- Mecanismos de difusión

La auto-difusión de defectos puntuales es un tema especialmente interesante, ya que pese a ser el más sencillo de formular puede verse como caso límite de la difusión de todo tipo de átomos en un cristal.

Si suponemos que tanto intersticiales como vacantes contribuyen a la auto-difusión esta vendrá dada por:

$$\begin{aligned} D_{auto} &= D_{SiI} + D_{SiV} \\ &= (\phi_I + 1)d_I \frac{C_I}{C_S} + (\phi_V + 1)d_V \frac{C_V}{C_S} \quad [Ec.6] \end{aligned}$$

Donde d_I y d_V son las difusividades de los intersticiales y las vacantes respectivamente, C_S es el número de retículos en la red, y ϕ_I y ϕ_V son los factores de correlación de difusión para cada uno de los mecanismos.

Experimentalmente, casi todos los procesos de auto-difusión se ajustan a una expresión de tipo Arrhenius:

$$D_{auto} = D_{auto}^0 \exp\left(-\frac{Q_{self}}{k_B T}\right) \quad [Ec.7]$$

Si uno de los mecanismos de difusión es predominante sobre el otro, podemos ver entonces que el calor de difusión bajo nuestras condiciones de simulación podrá expresarse como:

$$Q_{auto} = H_X^m + H_X^f \quad [Ec.8]$$

Es decir, el calor del proceso se calcula como suma de las entalpías de migración y de formación del defecto puntual responsable de la auto-difusión.

Si bien no es fácil dar una interpretación física del significado de D_{auto}^0 este término se puede descomponer como:

$$D_{auto}^0 = \theta_X (\phi_X + 1) d_X^0 \exp\left(\frac{S_X^f}{k_B}\right) \quad [Ec.9]$$

Donde d_x^0 debe incluir términos de vibración de la red y entropía de migración, pero el entendimiento teórico de lo que significa este término sigue siendo escaso.

Uno de los resultados experimentales más importantes en la auto-difusión es que la energía de activación para la auto-difusión es aproximadamente 1 eV superior a las energías de activación para la difusión de átomos ajenos al cristal.

Por otro lado, el comportamiento de tipo Arrhenius para D_{auto} está bien documentado. Entre casi todos los investigadores para temperaturas de 1050-1300 °C se obtienen valores de entre 4.7-5.1 eV y valores de entre 900-9000 cm²/sec⁻¹ para D_{auto}^0 .

En cualquier caso, en rango de temperaturas más amplios es posible observar como el comportamiento Arrhenius se rompe en el caso de que haya más de un tipo de mecanismo de auto-difusión en juego.

Para interpretar correctamente los resultados de cualquier experimento de auto-difusión, es necesario conocer que mecanismo o combinación de mecanismos es responsable del proceso. Se han propuesto mecanismos de difusión por vacantes, intersticiales e incluso mecanismos que no hacen referencia alguna a los defectos puntuales. A día de hoy este problema sigue sin estar resuelto, si bien al menos se reconoce que cualquier modelo de difusión de defectos debe ser consistente con los datos aportados por los investigadores experimentales. Aquí nos conformaremos con comentar los procesos de difusión por defectos puntuales.

2.2.1- Difusión por vacantes:

La forma más evidente en la que los átomos pueden desplazarse dentro de la red es moviéndose a un retículo vacío adyacente. Una representación esquemática de este proceso se presenta en la figura. Dado lo razonable de esta proposición y la observación experimental de que las vacantes eran los defectos puntuales dominantes en metales, este mecanismo ha sido estudiado en varios cristales con cierto detalle. Para el silicio

(Es decir, estructura de diamante) la dinámica de difusión de dopantes via mecanismos por vacante fueron desarrolladas por Hu en 1973.

Quizás el aspecto más importante de este mecanismo es que la difusión

no ocurre mediante un simple proceso de intercambio, ya que entonces el átomo de la red y la vacante continuarían alternando posiciones reticulares sin que exista un proceso de migración. Tras el intercambio, para que pueda darse difusión debe tomar una posición diferente, al menos la de un segundo vecino más cercano en una red bcc o fcc (tal y como ilustra la figura). En el caso de la estructura de red del silicio, la vacante debe desplazarse al menos hasta una posición de tercer vecino para completar un *step* en la difusión.

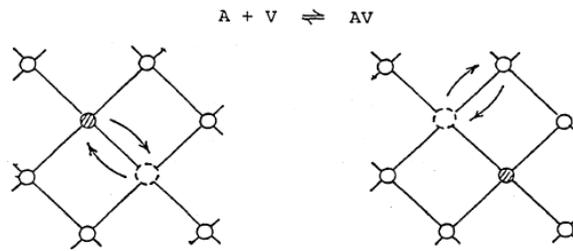


Figura 1.1. Mecanismo de difusión por vacantes

2.2.2- Difusión por intersticiales:

Comparativamente, se ha dedicado mucho menos análisis formal al modelo de difusión por intersticiales, y aún menos en intentar relacionarlo con los resultados experimentales. Simplemente nos bastará con presentar la idea básica del mecanismo tal como hemos hecho con la difusión por vacantes.

La difusión por intersticiales tiene lugar por medio del mecanismo ilustrado en la figura. Un átomo en posición de red se ve “empujado” por un intersticial adyacente. La migración tiene lugar cuando uno de

los átomos en un intersticio se aproxima a un retículo adyacente donde forma de nuevo un defecto intersticial con el nuevo átomo.

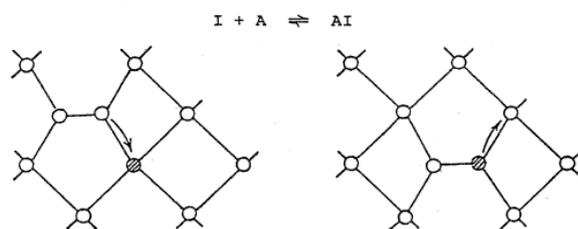


Figura 1.2. Mecanismo de difusión por intersticiales

Existe una diferencia importante entre ambos mecanismos de difusión. Mientras que la migración por vacantes requiere que el par átomo-vacante disocie, el mecanismo por

intersticiales operara solo si el átomo en posición de red empujado y el intersticial *no* disocian.

2.3- Técnicas de minimización energética:

La tarea de minimizar la energía de un conjunto de átomos es muy común, aunque resulta un problema sorprendentemente complejo cuando es necesario tener en cuenta la eficiencia del proceso.

El problema clásicamente consiste en un conjunto de N átomos con coordenadas espaciales $x = (r_{1x}, r_{1y}, r_{1z}, r_{2x}, \dots)$ caracterizados por una energía potencial $V(x)$. El problema consiste en encontrar las coordenadas que para cada átomo minimizan $V(x)$.

Existe una gran variedad de técnicas de minimización de energía implementando métodos numéricos por ordenador. Sin embargo, para números suficientemente grandes de átomos el consumo de recursos comienza a ser un problema, por lo que es necesario exigir que el requerimiento en memoria de estos métodos escala linealmente con el número de átomos, lo que excluye una gran cantidad de técnicas eficientes que cuyo consumo de memoria escala con el cuadrado del número de átomos. Generalmente, estos métodos que escalan cuadráticamente hacen uso de la matriz

Hessiana:
$$A \equiv A_{ij} = \left(\frac{\delta^2 V}{\delta x_i \delta x_j} \right)$$

Como ya hemos comentado, existe una gran cantidad de métodos diferentes, algunos de los cuales son especialmente eficientes en circunstancias específicas. Aquí nos limitaremos a comentar algunas de las opciones disponibles, además de tratar con detalle el método que hemos utilizado en nuestras simulaciones, el de los gradientes conjugados.

2.3.1- Simulaciones Monte Carlo:

Este tipo de simulaciones se basan en procedimientos estocásticos mediante los cuales un número aleatorio se utiliza para determinar el tipo de eventos que tienen lugar, las partículas involucradas y las interacciones que llevan a cabo según una distribución de probabilidad derivada de la física involucrada en el sistema.

Haciendo una simulación MC dejando tender la temperatura a 0K pueden obtenerse las posiciones de mínima energía de la configuración. No obstante, no es demasiado eficiente a la hora de encontrar el mínimo local más cercano.

2.3.2- Simulaciones de Dinámica Molecular:

En una simulación de dinámica molecular se utilizan potenciales empíricos. Estos potenciales son expresiones analíticas expresamente diseñadas para reflejar las propiedades obtenidas experimentalmente de un sistema físico mediante un proceso de ajuste de parámetros. Hablaremos con más detalle sobre los potenciales empíricos y las simulaciones MD más adelante. De nuevo haciendo tender a 0K la temperatura del sistema, usando simulaciones MD pueden obtenerse mínimos locales. Además, este proceso puede hacerse más eficiente si a cada paso temporal hacemos $v_i = 0$ si la fuerza f_i actúa en la dirección contraria a v_i .

2.3.3- Algoritmos genéticos:

Este es uno de los métodos más eficientes de minimización de energía a partir de una configuración aleatoria inicial cuando el número de átomos es elevado. Un conjunto de átomos normalmente tienen una gran cantidad de mínimos locales. Mientras que el método de los gradientes conjugados solo busca el mínimo local más cercano, los algoritmos genéticos son una buena herramienta para la búsqueda de mínimos globales.

Los algoritmos genéticos obtienen su inspiración de la teoría de la evolución de Darwin. La idea es representar el sistema por una secuencia binaria de parámetros (posiciones y orientaciones) que se asocia a una secuencia de genes. Después, se permite a los

distintos genomas (posibles sistemas) reproducirse entre ellos. Aquellos que presenten una configuración más cercana a un mínimo serán conservados para producir una nueva “generación”. Después de cada paso temporal se hace una relajación por GC o MD y se comprueba si se ha alcanzado la convergencia.

2.3.4- Gradientes conjugados:

El método de los gradientes conjugados es un método general para minimizar una función $f(x)$, donde $f(x)$ puede ser cualquier función de puntos x en un espacio N -dimensional.

Teniendo un número N de átomos podemos escribir sus coordenadas r como un vector $3N$ -dimensional de la forma: $x = (r_{1x}, r_{1y}, r_{1z}, r_{2x}, \dots)$.

La función $f(x)$ a minimizar será el potencial $V(r)$ y utilizaremos su gradiente para ayudarnos a encontrar el mínimo rápidamente.

Una forma inmediata, pero no demasiado eficiente, de minimizar la energía es movernos siempre en la dirección negativa del gradiente. A esto se le llama método del “steepest descent” o descenso brusco. Para cada átomo puede describirse de la siguiente forma:

0. Comenzamos en r_0 , $i = 0$.
1. Calculamos $V_i(r_i)$, $F_i = -\nabla V_i(r_i)$.
2. Si $V_{i-1} - V_i < \epsilon$ hemos alcanzado un mínimo.
3. Minimizamos $V(r_i + \alpha F_i)$ con respecto al parámetro α .
4. Hacemos $r_{i+1} = r_i + \alpha F_i$ e $i = i + 1$.
5. Regresamos al paso 1.

La minimización del paso 3 es una operación unidimensional en la cual se busca el mínimo de una función desplazándonos a lo largo de la dirección αF_i . Esta minimización tiene lugar en dos pasos:

1. Nos aseguramos de que existe mínimo y lo acotamos.
2. Buscamos el mínimo con la precisión deseada.

El paso 1 es en principio sencillo de llevar a cabo. En el paso 3, comenzando en un punto r y conocida la dirección F , nos desplazamos una cierta cantidad βF . Si $V(r + \beta F) > V(r)$ y además se cumple que $V(r + \beta F/2) < V(r)$ y $V(r + \beta F/2) < V(r + \beta F)$ el mínimo ha quedado acotado entre los tres puntos.

Una vez que el mínimo está acotado uno podría utilizar una búsqueda binaria para encontrarlo. Generalmente es mucho mejor utilizar la llamada interpolación parabólica inversa. En este método los puntos a , b y c se ajustan a una parábola y el mínimo estimado es el mínimo de la parábola:

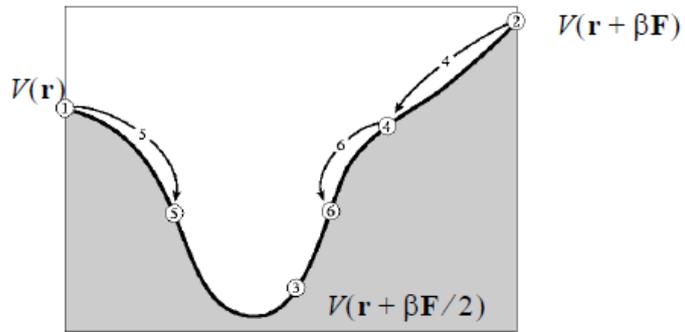


Figura 2.1. Algoritmo "steepest descent" Ilustrado

$$x = b - \frac{1}{2} \frac{(b-a)^2[V(b) - V(c)] - (b-c)^2[V(b) - V(a)]}{(b-a)[V(b) - V(c)] - (b-c)[V(b) - V(a)]}$$

Cuando la minimización se ha completado hemos remplazado el punto a o c por el punto x (dependiendo de a qué lado de b x está localizado), y el proceso se repite.

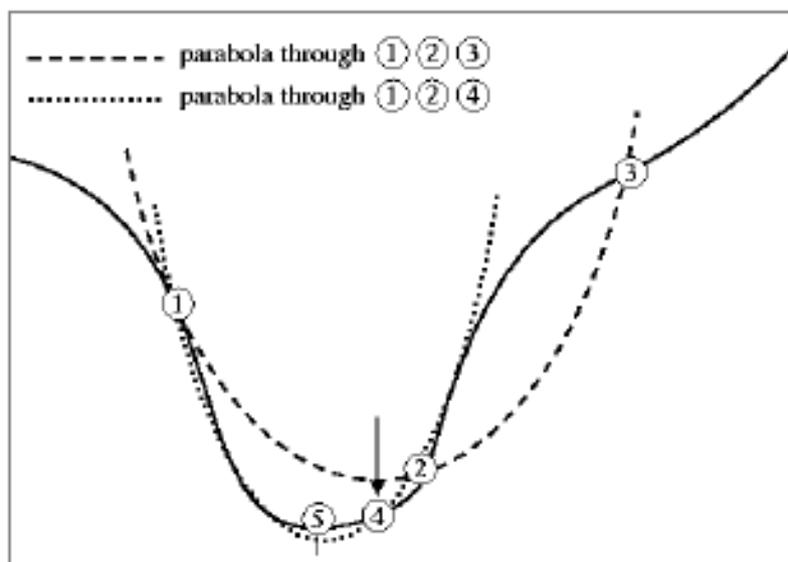


Figura 2.2. Búsqueda del mínimo mediante ajuste parabólico

Continuamos con las iteraciones hasta que alcanzamos la precisión deseada ϵ .

El problema con este algoritmo de descenso brusco es que para múltiples dimensiones deja de ser eficiente. La razón es que el método termina frecuentemente describiendo zig-zags en su recorrido hacia el mínimo como se muestra en la figura:

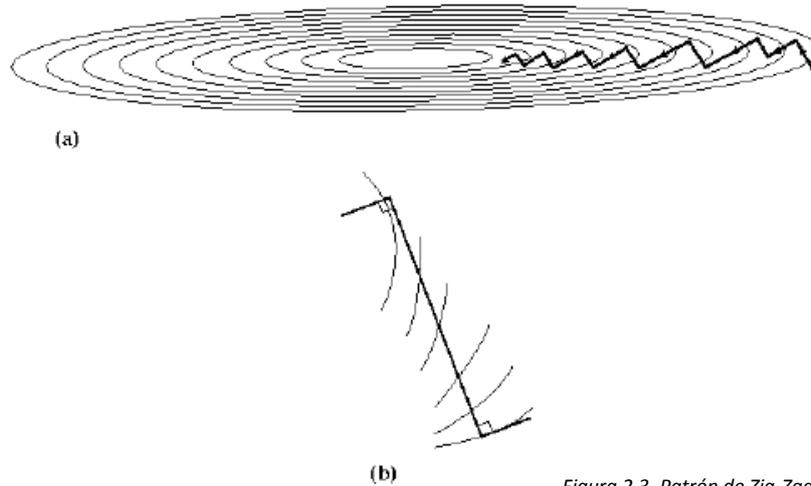


Figura 2.3. Patrón de Zig-Zag en el método de descenso brusco

En el método de los gradientes conjugados este problema se resuelve escogiendo una nueva dirección de movimiento “conjugada” a la primera que nos evita los patrones en zig-zag del ejemplo anterior.

¿Qué significa que dos direcciones son conjugadas una de la otra? Consideremos una función arbitraria $f(\mathbf{x})$ con un argumento N -dimensional, y construyamos una serie de Taylor alrededor de un punto \mathbf{P} :

$$f(\mathbf{x}) = f(\mathbf{P}) + \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} x_i x_j + \dots \approx c - \mathbf{b} \cdot \mathbf{x} + \frac{1}{2} \mathbf{x} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{x}$$

Donde: $c \equiv f(\mathbf{P})$ $\mathbf{b} = -\nabla f|_{\mathbf{P}}$ $\mathbf{A} = \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\mathbf{P}}$

La matriz A es la llamada matriz Hessiana que ya hemos mencionado. En esta aproximación el gradiente de f es $\nabla f = A \cdot x - b$, y un cambio en el gradiente ∇f a lo largo de una distancia δx es de nuevo, $\delta(\nabla f) = A \cdot \delta x$.

Si en un determinado punto el gradiente \mathbf{g} es perpendicular a la dirección en la que nos hemos desplazado \mathbf{u} tras el siguiente paso temporal seguimos queriendo que el nuevo gradiente \mathbf{g}' sea perpendicular a \mathbf{u} . Es decir, queremos que el cambio en el gradiente $\delta(\nabla f)$ sea perpendicular a \mathbf{u} : $\mathbf{u} \cdot \delta(\nabla f) = 0 \rightarrow \mathbf{u} \cdot A \cdot \mathbf{v} = 0$.

Lo que implica que ambas direcciones \mathbf{u} y \mathbf{v} son conjugadas una de la otra.

Visto esto, en el método de los gradientes conjugados se utilizan dos vectores \mathbf{g} y \mathbf{h} para calcular la nueva dirección en la que debemos desplazarnos. \mathbf{h} es la dirección en la cual se lleva a cabo la minimización.

A la hora de resolver ecuaciones lineales se itera de la siguiente forma:

$$\mathbf{g}_{i+1} = \mathbf{g}_i - \lambda_i(A \cdot \mathbf{h}_i) \quad \text{y} \quad \mathbf{h}_{i+1} = \mathbf{g}_{i+1} + \gamma_i \mathbf{h}_i$$

Donde,

$$\lambda_i = \frac{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_i}{\mathbf{h}_i \cdot A \cdot \mathbf{h}_i} \quad \text{y} \quad \gamma_i = \frac{\mathbf{g}_{i+1} \cdot \mathbf{g}_{i+1}}{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_i}$$

El problema es que el tamaño de la matriz A ($N \times N$) hace que este método no sea aplicable en sistemas atomísticos.

El punto clave que convierte los gradientes conjugados en un método tan eficiente es el siguiente: si acabamos de minimizar f en una dirección \mathbf{h} obteniendo un punto x_{i+1} , la nueva dirección \mathbf{g} puede obtenerse simplemente como:

$$\mathbf{g}_{i+1} = -\nabla f(x_{i+1})$$

Y el resultado final será equivalente a resolver las ecuaciones anteriores.

Utilizando esto, obtenemos el siguiente algoritmo para minimización de energía por gradientes conjugados:

0. Comenzamos en $r_0, i = 0, V_0 = V(r_0), x_0 = -\nabla V(r_0), g_0 = x_0, h_0 = x_0$.
1. Minimizamos $V_i(r_i + \alpha x_i)$ con respecto al escalar α , hacemos $r_{i+1} = r_i + \alpha x_i$ y evaluamos $V_{i+1} = V(r_{i+1})$.
2. Si $V_{i+1} - V_i < \epsilon$, hemos terminado.
3. Calculamos $x_i = -\nabla V(r_{i+1})$ y $V_i = V(r_{i+1})$.
4. Calculamos $\gamma = (x_i \cdot x_i) / (g_i \cdot g_i)$.
5. Hacemos $g_{i+1} = x_i$.
6. Hacemos $h_{i+1} = g_{i+1} + \gamma h_i$ y $x_{i+1} = h_{i+1}$.
7. Hacemos $i = i + 1$ y volvemos al paso 1.

Este es el algoritmo original conocido como algoritmo de Fletcher-Reeves. En algunos casos es más eficiente usar la versión de Polak-Ribiere, que es idéntica a la anterior salvo en el paso 4 en el que escribimos:

4. Calculamos $\gamma = \frac{(x_i \cdot g_i) \cdot x_i}{(g_i \cdot g_i)}$.

Este algoritmo presentado es ya un método muy eficiente de búsqueda de mínimos locales. Además, no hay nada en el específicamente diseñado para las relajaciones atomísticas; la función $V(r)$ puede ser cualquier función N-dimensional que posea un gradiente bien definido. Típicamente en aplicaciones atomísticas poseemos cierta información sobre $V(r)$ (especialmente la certeza de que los átomos poseen un mínimo suave) que puede optimizar el algoritmo a costa de perder cierta generalidad.

En simulaciones atomísticas el cálculo de la energía $V(r)$ es muy lento, y el cálculo de las fuerzas lo es aún más. En el algoritmo anterior el paso 1 es el único paso donde calculamos las fuerzas. Como recordamos, este paso tenía dos partes:

1. Nos aseguramos de que existe mínimo y lo acotamos.
2. Buscamos el mínimo con la precisión deseada.

El acotado requiere al menos 3 evaluaciones del potencial, y los métodos de minimización una vez acotado el mínimo conllevan típicamente entre 5 y 10 evaluaciones más. En sistemas atomísticos, sin embargo, sabemos que la escala de longitudes es bastante pequeña: A no ser que las posiciones iniciales de los átomos sean

realmente poco físicas, los átomos estarán casi con toda seguridad a $\sim 0.2\text{\AA}$ de la posición de equilibrio. Si tan solo asumimos que el mínimo no estará nunca a más de 0.5\AA , podemos directamente ahorrarnos el paso 1. Claramente esto es algo peligroso y aún así no nos proporciona un incremento de más de un $\sim 20\%$ en la eficiencia.

El método consistiría en lo siguiente:

- Inicialmente definimos $\alpha = 0.05$.
- En cada paso nos desplazamos hacia αF_i .
- Si la energía potencial disminuye aumentamos ligeramente α .
- Si la energía potencial aumenta, ignoramos el paso anterior, disminuimos α y repetimos la misma iteración.

De esta forma el algoritmo normalmente requiere tan solo una evaluación por cada iteración excepto cuando la energía aumenta. En la práctica, la energía disminuye constantemente, por lo que en promedio el número de evaluaciones del potencial sigue siendo alrededor de 1.1/ iteración.

En resumen:

Este algoritmo de relajación nos proporciona un mínimo de energía *local* para un sistema de N átomos con un requerimiento de memoria $M(N)$ y un número de iteraciones $I(N)$. En principio esto puede parecer problemático, ya que si tenemos un sistema suficientemente grande de átomos: digamos por ejemplo $N = 100000$, definitivamente no queremos invertir 100000 iteraciones en la resolución de este problema. En la práctica la dinámica de los átomos en sistemas grandes presenta casi siempre fuertes correlaciones, por lo que son necesarias muchos menos pasos. Normalmente ~ 200 iteraciones en sistemas periódicos y ~ 1000 en sistemas con superficie son suficientes para obtener un mínimo de energía con 15 dígitos de precisión independientemente del tamaño del sistema.

3- Simulaciones de dinámica molecular: fundamentos, aplicaciones y limitaciones

3.1- Potenciales empíricos:

Los potenciales empíricos son expresiones analíticas diseñadas específicamente para dar cuenta de las propiedades del sistema bajo estudio. Esto implica escoger la expresión matemática adecuada y ajustar después la parametrización para reflejar los resultados teóricos y experimentales disponibles. Aunque son una herramienta potente, los potenciales empíricos solo pueden describir las condiciones para las cuales hayan sido diseñados. Si se quiere estudiar un sistema nuevo es necesario realizar una nueva parametrización o incluso proponer una nueva expresión analítica, lo que no supone una tarea sencilla. Estos potenciales empíricos conllevan una simplificación en la descripción de un sistema de átomos. Se trata de sacrificar toda información sobre la configuración electrónica y la orientación de los átomos a cambio de aumentar la escala en el tamaño del sistema y la duración temporal de las simulaciones.

Al trabajar con potenciales empíricos las leyes de la mecánica clásica son suficientes para estudiar un sistema. La energía cinética de un sistema conteniendo N átomos viene dada por:

$$K_T = \sum_i^N \frac{1}{2} m_i v_i^2, [Ec.10]$$

Siendo m_i y v_i la masa y la velocidad del átomo i , respectivamente. Generalmente la energía potencial se descompone en varios términos:

$$V_T = \sum_i^N V_1(r_i) + \sum_{i,j > i}^N V_2(r_i, r_j) + \sum_{i,j > i, k > j > i}^N V_3(r_i, r_j, r_k) + \dots, [Ec.11]$$

El término $V_1(r_i)$ representa el efecto de un campo externo en el sistema. El segundo término, $V_2(r_i, r_j)$, es un potencial de pares que tan sólo depende de la distancia entre los átomos i y j . Este es el término que más contribuye al total de la energía potencial. El tercer término de la *Ec.10* involucra tripletes de partículas interactuando entre sí. En la mayoría de los casos los términos de tercer orden y superiores pueden ser ignorados.

Aunque el concepto del potencial de pares no es riguroso para sistemas con más de dos átomos, representa la forma más sencilla de tratar esos sistemas. En esta aproximación la energía potencial del sistema se expresa como:

$$V_T = \sum_i^N V_i = \sum_{i,j>i}^N \phi(r_{ij}), \text{ [Ec.12]}$$

Siendo r_{ij} la distancia entre los átomos i y j , y $\phi(r)$ una función de potencial de pares donde los parámetros han sido modificados para dar cuenta del apantallamiento.

Una vez que se ha evaluado la energía total del sistema (suma de la potencial y la cinética), es posible comparar la estabilidad de una configuración con respecto a otra, determinar cambios de energía en el sistema como función de las condiciones de presión y volumen, etc. Sin embargo, lo fiable de estos resultados depende del potencial empírico utilizado y de lo adecuado que este resulte para describir nuestro sistema. Probablemente, los potenciales de pares más simples son los de Leonard-Jones y Morse, los cuales describen correctamente la física de los gases nobles y los sólidos iónicos razonablemente bien, pero no son capaces de reproducir los resultados disponibles en metales y sólidos covalentes. Es por esto que son necesarios potenciales empíricos de mayor complejidad para estudiar estos sistemas.

Para el caso del silicio Stillinger y Weber (SW) desarrollaron un potencial empírico que viene dado por la expresión:

$$V_T = \sum_i^N V_i = \sum_i^N \left[\sum_{j>i}^N \phi_2(r_{ij}) + \sum_{k>j>i}^N \phi_3(r_{ij}, r_{jk}, \cos \theta_{ijk}) \right], \text{ [Ec.13]}$$

Donde aparece una función de interacción a tres cuerpos que incluye cierta dependencia angular que favorece el ángulo tetraédrico de la estructura tipo diamante del silicio. Sin embargo, para silicio amorfo el potencial SW nos lleva a un estado líquido de alta densidad. Paralelamente, Tersoff desarrolló un potencial basado en un funcional distinto en un intento de describir adecuadamente estructuras no tetraédricas de silicio. En este caso, la dependencia angular estaba incluida en los potenciales de pares. Más adelante nuevas versiones del potencial de Tersoff fueron propuestas, ofreciendo mejores resultados tanto para el silicio como para otros materiales covalentes. Entre todos los modelos disponibles, se ha comprobado que los potenciales de Tersoff proporcionan una mejor descripción del crecimiento epitaxial en estado sólido para el

silicio. Además los potenciales de Tersoff proporcionan una mejor descripción tanto de los defectos puntuales como de estructuras diferentes a la del diamante perfecto en silicio. Por esta razón hemos escogido este potencial empírico para implementar nuestras simulaciones.

3.2- Potencial de Tersoff para el silicio

Existen tres potenciales empíricos distintos de Tersoff para el silicio conocidos como Tersoff 1, 2 y 3. El potencial de Tersoff 1 posee una expresión analítica diferente a la de los otros dos, que son los que discutiremos con más detalle a continuación. Posee además una pega importante, no es capaz de estabilizar la estructura de diamante mediante procesos de MD. Los otros dos potenciales (Tersoff 2 y 3) son dos parametrizaciones distintas de la misma expresión matemática. Merece la pena mencionar que Tersoff también desarrollo una modificación del segundo funcional para el estudio de sistemas multicomponentes como el SiC y el SiGe.

La forma analítica de Tersoff viene motivada por la idea de que la fuerza de ligadura de un átomo depende tanto de la posición como en el número de vecinos. Viene escrito como un par de potencial de Morse e incluye los efectos de múltiples cuerpos al hacer depender los coeficientes de Morse en el entorno local de cada par de átomos. Viene definido por las siguientes expresiones:

$$V_T = \sum_i^N V_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V_{ij}, \text{ [Ec.14]}$$

Con:

$$V_{ij} = f_C(r_{ij})[a_{ij}f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})], \text{ [Ec.15]}$$

Donde N es el número de átomos del sistema y V_T la energía potencial total del sistema, que puede ser considerada como la suma de las energías potenciales asociadas a los átomos V_i o a las ligaduras V_{ij} . $f_R(r_{ij})$ y $f_A(r_{ij})$ son los potenciales de pares de Morse repulsivo y atractivo respectivamente. Estos potenciales vienen dados por:

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r), \text{ [Ec.16]}$$

$$f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r). \text{ [Ec.17]}$$

λ_1 se toma mayor que λ_2 para hacer que la parte atractiva tenga peso a mayores distancias que la repulsiva. De este modo se crea un pozo de potencial con un mínimo en la distancia de enlace de la estructura atómica considerada. La función $f_C(r_{ij})$ limita suavemente la distancia a la que el potencial actúa. Viene definida como:

$$f_C(r) = \begin{cases} 1 & r < R - D, \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi(r-D)}{2R}\right) & R - D \leq r \leq R + D, \\ 0 & r > R + D. \end{cases} \text{ [Ec.18]}$$

$f_C(r)$ desciende de 1 a 0 en una pequeña región alrededor del átomo y es continua y derivable para todo valor de r .

De nuevo en la expresión de Tersoff, el término b_{ij} de la Ec.15 se define:

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \xi_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}}, \text{ [Ec.19]}$$

Donde,

$$\xi_{ij}^n = \sum_{k \neq i, j}^N f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp\left[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3\right], \text{ [Ec.20]}$$

Y

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2}, \text{ [Ec.21]}$$

Donde θ_{ijk} es el ángulo de enlace formado por los enlaces $i - j$ e $i - k$. ξ_{ij} representa una coordinación efectiva ya que la suma se extiende a todos los vecinos del átomo i distintos al átomo j . Su valor depende tanto de la longitud de enlace con los vecinos y la orientación relativa entre estos a través de la función angular $g(\theta_{ijk})$. El término exponencial en ξ_{ij} apantalla la influencia de un vecino k en los átomos i y j . Por tanto,

el término b_{ij} hace depender la fuerza del enlace de la localización y el número de vecinos cercanos al enlace.

El término a_{ij} que acompaña el término repulsivo de la Ec.15 viene dado por:

$$a_{ij} = \left(1 + \alpha^n \eta_{ij}^n\right)^{-\frac{1}{2n}}, [Ec.22]$$

Donde,

$$\eta_{ij} = \sum_{k \neq i,j}^N f_C(r_{ik}) \exp \left[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3 \right], [Ec.23]$$

a_{ij} y η_{ij} desempeñan un papel análogo al de b_{ij} y ξ_{ij} respectivamente. Sin embargo, para ciertas aplicaciones se fija $\alpha = 0$. De este modo, $a_{ij} = 1$ y la forma del potencial se simplifica significativamente.

El potencial de Tersoff ha sido utilizado extensivamente para todo tipo de aplicaciones, y su rango de validez y limitaciones son bien conocidas. Se ha utilizado para estudiar el cambio de fase de silicio líquido a silicio amorfo, el recrecimiento de cristales desde fase amorfa y la dependencia con la orientación cristalina de la velocidad de recristalización, así como todo tipo de fenómenos relacionados con la irradiación de silicio cristalino. En concreto, la energía de desplazamiento que nos da este modelo se encuentra en el rango de los 10 y los 30 eV. Cantidad en buen acuerdo con los resultados experimentales y teóricos. La mayor desventaja del potencial T3 (el usado en nuestras simulaciones) es que la temperatura de fusión en silicio cristalino predicha es 3000k, muy por encima del resultado conocido de 1685. Este problema es sencillo de solucionar, ya que se puede realizar un reescalado de temperaturas entre las temperaturas de Tersoff T_{T3} y las temperaturas reales, T_{real} :

$$T_{T3} = 6.95 \times 10^{-4} T_{real}^2 + 2.66 \times 10^{-2} T_{real}^2 + 3.97 \times 10^{-2} K. [Ec.24]$$

3.3- Interacciones de alta energía

Aunque los potenciales empíricos fueron originalmente diseñados para operar en condiciones de equilibrio, también son capaces de describir configuraciones fuera del equilibrio es las que los átomos se desplacen alrededor de los mínimos del potencial. Aun así, existen ocasiones en las que interacciones a distancias muy cortas pueden ocurrir, como es el caso en implantación de iones de alta energía. En estos casos es necesario utilizar expresiones específicamente diseñadas para dar cuenta de la interacción fuertemente repulsiva no reflejada por los potenciales empíricos.

Expresiones precisas para los potenciales de pares en estas situaciones se obtienen de cálculos realizados mediante simulaciones a más bajo nivel (ab initio) en las que la naturaleza electrónica de los átomos no es ignorada y se resuelven las ecuaciones de Schrödinger para cada electrón. Sin embargo, normalmente se consideran formas funcionales universales que muestran un mayor rango de aplicación. Generalmente se definen como potenciales de Coulomb apantallados:

$$V(r) = \frac{Z_p Z_T e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Phi(r/a_u), \quad [Ec.25]$$

Siendo r la distancia interatómica, e la carga del electrón, ϵ_0 la permitividad del vacío, $\Phi(r)$ la función de apantallamiento y

$$a_u = \frac{0.8854 a_B}{Z_p^{0.23} + Z_T^{0.23}} \quad [Ec.26]$$

un parámetro universal de apantallamiento, donde $a_B = 0.529 \text{ \AA}$ es el radio de Bohr. El parámetro de apantallamiento meramente incrementa el tamaño del átomo debido a que los electrones internos neutralizan la carga nuclear. Este efecto es tenido en cuenta por la función de apantallamiento que reduce el potencial repulsivo. Muchas funciones de apantallamiento se han modelado para distintos pares de átomos. Entre ellos, el más usado es probablemente el propuesto por Ziegler, Biersack y Littmark, el cual viene dado por la siguiente expresión:

$$\Phi_{ZBL}(r/a_u) = 0.1818 \exp(-3.2 r/a_u) + 0.5099 \exp(-0.9423 r/a_u) \\ + 0.2802 \exp(-0.4029 r/a_u) + 0.02817 \exp(-0.216 r/a_u)$$

Estas interacciones de alta energía dan lugar a las llamadas pérdidas de energía electrónicas cuando un átomo energético viaja a través del material.

3.4- Dinámica Molecular (MD)

En una simulación de dinámica molecular utilizando potenciales empíricos, la fuerza que un átomo i experimenta en un momento determinado se obtiene al diferenciar la expresión analítica del potencial empírico con respecto a la posición de ese átomo:

$$F_i = \frac{dV_T}{dR_i}.$$

Tenemos entonces una expresión analítica para las fuerzas entre átomos que puede ser evaluada con facilidad en cada paso temporal. Como consecuencia, la dinámica del sistema es una aplicación directa de las leyes de la mecánica clásica. Por ello, las simulaciones de dinámica molecular mediante potenciales empíricos reciben el nombre de Dinámica Molecular Clásica (del inglés, CMD), y hoy en día constituyen la principal aplicación de estos potenciales empíricos.

La reducción de la complejidad matemática de la descripción del sistema de átomos conlleva a su vez una reducción en el coste computacional de este tipo de simulaciones, por lo que pueden llevarse a cabo simulaciones de sistemas más grandes durante tiempos más largos. Sin embargo, sigue existiendo un compromiso entre el tamaño del sistema y el tiempo de simulación. Normalmente, las celdas de simulación pueden contener hasta el orden de 10^5 átomos y el tiempo simulado puede ser del orden de nanosegundos.

3.5- Detalles de las simulaciones realizadas

3.5.1- Propiedades Fundamentales

A la hora de calcular las propiedades de un defecto es siempre imprescindible tener una referencia, que en nuestro caso será el silicio cristalino. Es necesario por lo tanto conocer de antemano las propiedades de esa referencia para poder obtener las del defecto que se estudie. Las propiedades del c-Si que determinaremos serán:

- Parámetro de red en equilibrio
- Constantes elásticas, obtenidas del ajuste de los datos VEp a una ecuación de estado. En nuestro caso hemos utilizado la Murngham.

Para obtener estas propiedades fundamentales utilizaremos simulaciones de gradientes conjugados para obtener la configuración fundamental del sistema de átomos para distintos tamaños de celda (en volumen).

Análogamente al caso anterior, realizaremos procesos de anealing a 1200 K para encontrar el parámetro de red que deberemos utilizar en el resto de simulaciones para garantizar que el sistema se encuentra sometido a la presión deseada.

3.5.2- Procesos de Annealing

Las simulaciones de MD que vamos a realizar son recocidos térmicos (annealing) a una temperatura determinada. Hay que asegurarse que durante estos procesos la tanto la temperatura como la presión permanecen constantes para poder extraer conclusiones correctas de los resultados.

La temperatura de la simulación se mantiene constante mediante el reescalado periódico de las velocidades atómicas. Mediante este reescalado nos aseguramos que la distribución de velocidades se corresponda con la distribución estadística correspondiente a la temperatura seleccionada, en nuestro caso 1200K.

Para mantener la presión constante se pueden recurrir a “baróstatos” (algoritmos que varían el volumen de la celda en función de las condiciones del sistema), pero estos son

complicados de implementar y pueden introducir configuraciones artificiales que se alejan de las condiciones físicas del sistema simulado.

En nuestro caso para controlar las condiciones de las simulaciones:

- Reescalaremos las velocidades de forma periódica.
- Mantendremos el volumen de la celda constante.

Es decir, nuestras simulaciones serán NVT y no NpT.

4- Resultados de las simulaciones

4.1- Tamaño de celda: Convergencia

4.1.1- Introducción

Durante todo el estudio hemos trabajado una celda cristalina haciéndola representativa del comportamiento en toda la extensión del cristal. Esto es posible utilizando unas ciertas condiciones de contorno. En nuestro caso, tomamos condiciones de contorno periódicas. Es decir, suponemos que existen idénticas celdas a la estudiada superpuestas en todas las direcciones.

Por motivos computacionales, lo deseable es utilizar como base la celda de tamaño mínimo que refleje la realidad física del sistema. Sin embargo, dadas las condiciones de contorno anteriores, nunca podremos estudiar el comportamiento de una determinada configuración de defectos aislada, ya que esta estará interactuando con las copias de sí misma que se encuentran idénticamente distribuidas en las celdas contiguas. Esto da lugar a una determinada energía de auto-interacción que distorsionará los resultados de nuestras simulaciones. Esta distorsión obviamente, disminuirá con el tamaño de la celda, efecto que se conoce como convergencia. El tamaño óptimo de nuestra celda será entonces aquel que disminuya este efecto hasta niveles *aceptables*.

4.1.2- Cálculo

Para descubrir este tamaño óptimo hemos realizado una serie de simulaciones con distintos tamaños de celda, tanto de la red perfecta como de la monovacante, y hemos comparado las energías de formación del defecto a distintos tamaños, evaluando el efecto de auto-interacción. Por supuesto, la única forma de calcular realmente la energía de auto-interacción es obteniendo de algún modo la energía experimental de una celda de tamaño infinito. Si bien una simulación de ese tipo es por su propia naturaleza imposible de realizar, si se puede extrapolar ese resultado al representar la energía de formación del defecto frente al inverso del volumen de la celda.

Resultados:

N. Átomos	Volumen (N. de celdas)	1/V (N. de celdas) ⁻¹	Ef (eV)
216	27	0.037037	3.70688739
512	64	0.015625	3.70511253
1728	216	0.004629	3.70429251
4096	512	0.001953	3.70409847

Tabla 4.1.1 Tamaño de celda y energías de formación

Donde la energía de formación se muestra en unidades de eV y la unidad de volumen es el volumen de la celda unidad del cSi.

Si ahora representamos estos datos en una gráfica, podemos ver una dependencia inversamente proporcional entre la energía de formación de la monovacante y el volumen, fruto del efecto de auto-interactuación:

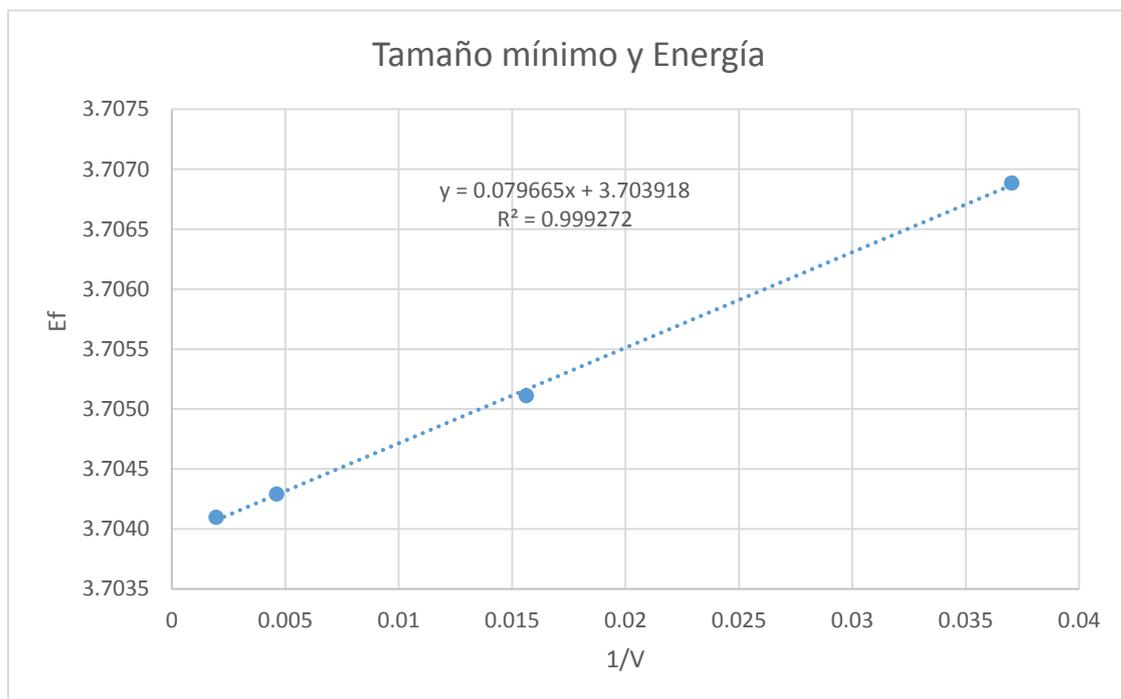


Figura 4.1 Tamaño de celda y energías de formación

Obtenemos la expresión:

$$E_f(V) = 0.079665 \cdot V \text{ (eV)} + 3.703918 \text{ (eV)}$$

Al representar la energía de formación con respecto al inverso del volumen, es sencillo ver que el punto en el que el ajuste corte al eje de ordenadas es la energía de formación asociada a un volumen de celda infinito. Comparando este valor al obtenido para los distintos tamaños de celda, obtenemos una medida de la auto-interactuación:

E_{f0} (eV)	N. Átomos	E_f (eV)	E_{auto} (eV)
3.703918	216	3.70688739	0.00296939
	512	3.70511253	0.00119453
	1728	3.70429251	0.00037451
	4096	3.70409847	0.00018047

Tabla 4.1.2 Tamaño de celda y convergencia

Hemos considerado suficiente un tamaño de 1728 átomos por celda al reducir así el efecto de auto-interactuación al cuarto decimal en electrones-Voltio.

4.2- Energía de referencia: silicio cristalino

4.2.1- Introducción: Ecuación de estado de Murnaghan

Como hemos comentado antes, para obtener información sobre las configuraciones obtenidas necesitaremos comparar esos resultados a una referencia. En este caso, la referencia obvia es el cristal de silicio perfecto. Para obtener esa referencia hemos generado varias es de 1728 átomos sin defectos con distintos parámetros de red y minimizado su energía por gradientes conjugados. Los puntos obtenidos necesariamente han de cumplir una determinada relación termodinámica. Es decir, deben ajustarse a una ecuación de estado. La ecuación de estado a la que hemos decidido ajustar los resultados ha sido la ecuación de estado de Murnaghan.

La ecuación de estado de Murnaghan relaciona el volumen de un cuerpo y la presión a la que este se ve sometido. Debe su nombre a Francis D. Murnaghan, quien la propuso en 1944 para intentar modelar el comportamiento material bajo presión en un rango lo más amplio posible. Esta ecuación de estado pretende reflejar un hecho establecido experimentalmente: cuanto más comprimido está un cuerpo, más difícil resulta comprimirlo.

La ecuación de Murnaghan se deriva de las ecuaciones de la mecánica de medios continuos. Involucra dos parámetros ajustables: el módulo de compresibilidad K_0 y su primera derivada con respecto a la presión K'_0 .

Típicamente la ecuación de estado de Murnaghan se expresa como:

$$P(V) = \frac{K_0}{K'_0} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-K'_0} - 1 \right] \cdot [Ec.1]$$

Aunque nosotros utilizaremos otra formulación que nos relaciona la energía y el volumen de la celda unidad:

$$E(V) = E_0 + K_0 V_0 \left[\frac{1}{K'_0(K'_0 - 1)} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1-K'_0} + \frac{1}{K'_0} \frac{V}{V_0} - \frac{1}{K'_0 - 1} \right] \cdot [Ec.2]$$

Donde V es volumen de la celda unidad, E_0 y V_0 son la energía y el volumen de celda en equilibrio.

4.2.2- 0K-cSi

Comparando ahora los resultados experimentales con el ajuste a la ecuación de estado de Murnaghan:

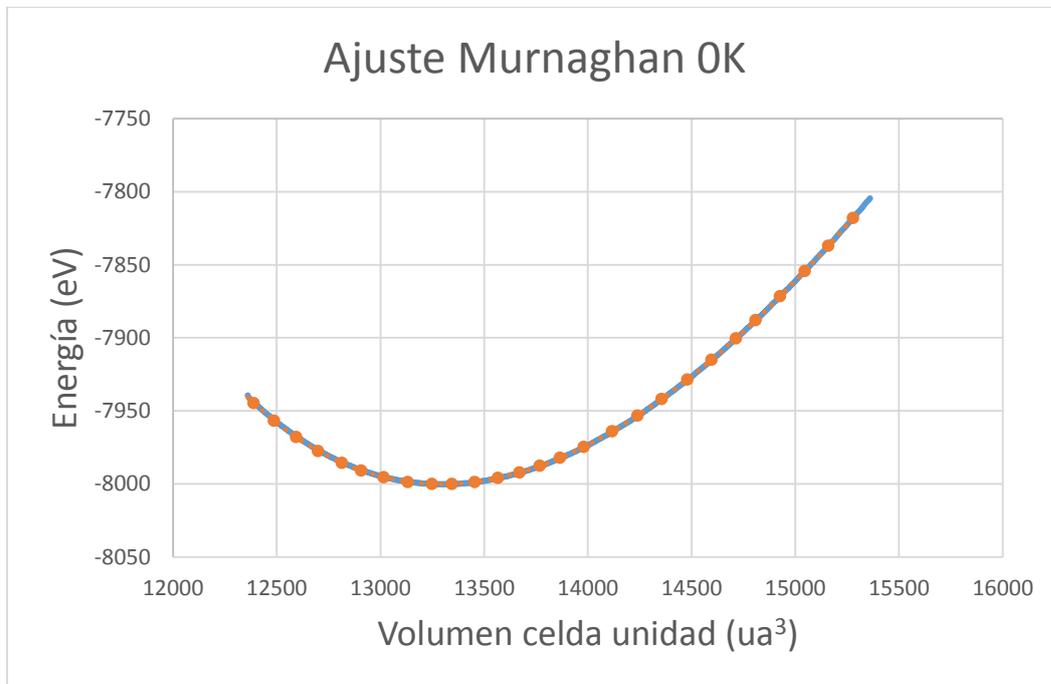


Figura 4.2.1 Ec. De estado de Murnaghan para 0K

Los valores obtenidos para la energía y las dimensiones de celda de equilibrio están en buen acuerdo con el modelo teórico:

	Experimental	Ajuste Murnaghan
E_0 (eV)	-8000.166	-8000.184
a_0 (Å)	5.431	5.430

Tabla 4.2.1 Parámetros de ajuste a 0K

Utilizaremos estos valores a la hora de generar la red perfecta de referencia.

El módulo de compresibilidad K_0 obtenido es de 156 Gpa. Este resultado es consistente con los valores que se encuentran en la bibliografía, que varían entre los 127 y los 188 Gpa (ver referencias 13-16).

El coeficiente K'_0 obtenido ha sido 4.5832. Este resultado también encaja con los valores sugeridos por la bibliografía que se sitúan en torno a ~ 4.5 .

4.2.3- 1200K-cSi

De nuevo comparamos los resultados experimentales con el ajuste a la ecuación de estado:

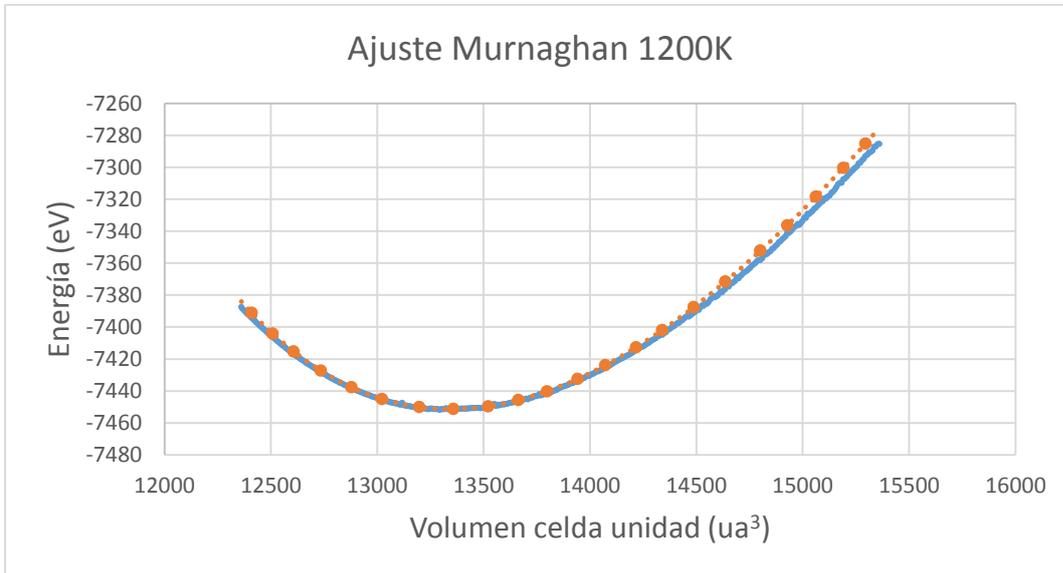


Figura 4.2.2 Ec. De estado de Murnaghan para 1200K

De nuevo, los valores obtenidos para la energía y las dimensiones de celda se ajustan correctamente a las predicciones del modelo en torno a la posición de equilibrio:

	Experimental	Ajuste Murnaghan
E0 (eV)	-7449.8712	-7451.3936
a0 (Å)	5.474	5.437

Tabla 4.2.2 Parámetros de ajuste a 1200K

Este será entonces el parámetro de red que utilizaremos en las simulaciones de annealing.

4.3- Procesos de annealing a 1200K: Resultados

Introducción

Procederemos ahora a presentar los resultados obtenidos durante las simulaciones. Caracterizaremos cada una de las configuraciones obtenidas esencialmente por su energía de formación, su probabilidad de aparición, su simetría y el número de retículos vacíos y átomos desplazados que tenga. Estudiaremos también las relaciones que puedan mantener unas configuraciones con otras, presentándolas como grupos de vacantes en los casos en que el conjunto de defectos pueda alternar de una ordenación a otra.

Como se ha mencionado en el apartado anterior, las simulaciones se realizaron a temperatura y volumen constante (simulaciones NpV). La temperatura escogida es 1200K. Para mantener esta temperatura constante durante la simulación realizaremos reescalados de la velocidad de los átomos (manteniendo la dirección pero variando el módulo) cada 1000 pasos temporales. El volumen de la celda vendrá determinado por la distancia interatómica y el número de átomos. Como hemos visto por argumentos de convergencia, el número de átomos escogido es 1728. La distancia interatómica necesaria para mantener el sistema ~ 0 Pa es 5,474 Å, tal y como hemos calculado en los apartados anteriores.

Presentaremos las distribuciones encontradas ordenadas en grupos de configuración y numeradas según su probabilidad de aparición. Proporcionaremos esta información mediante histogramas tanto en número total de configuraciones encontradas como en porcentaje de aparición.

4.3.1-

Monovacante en cSi

V1

Contenidos:

Resultados: Vista preliminar y grupos de configuraciones

Configuraciones encontradas: Propiedades

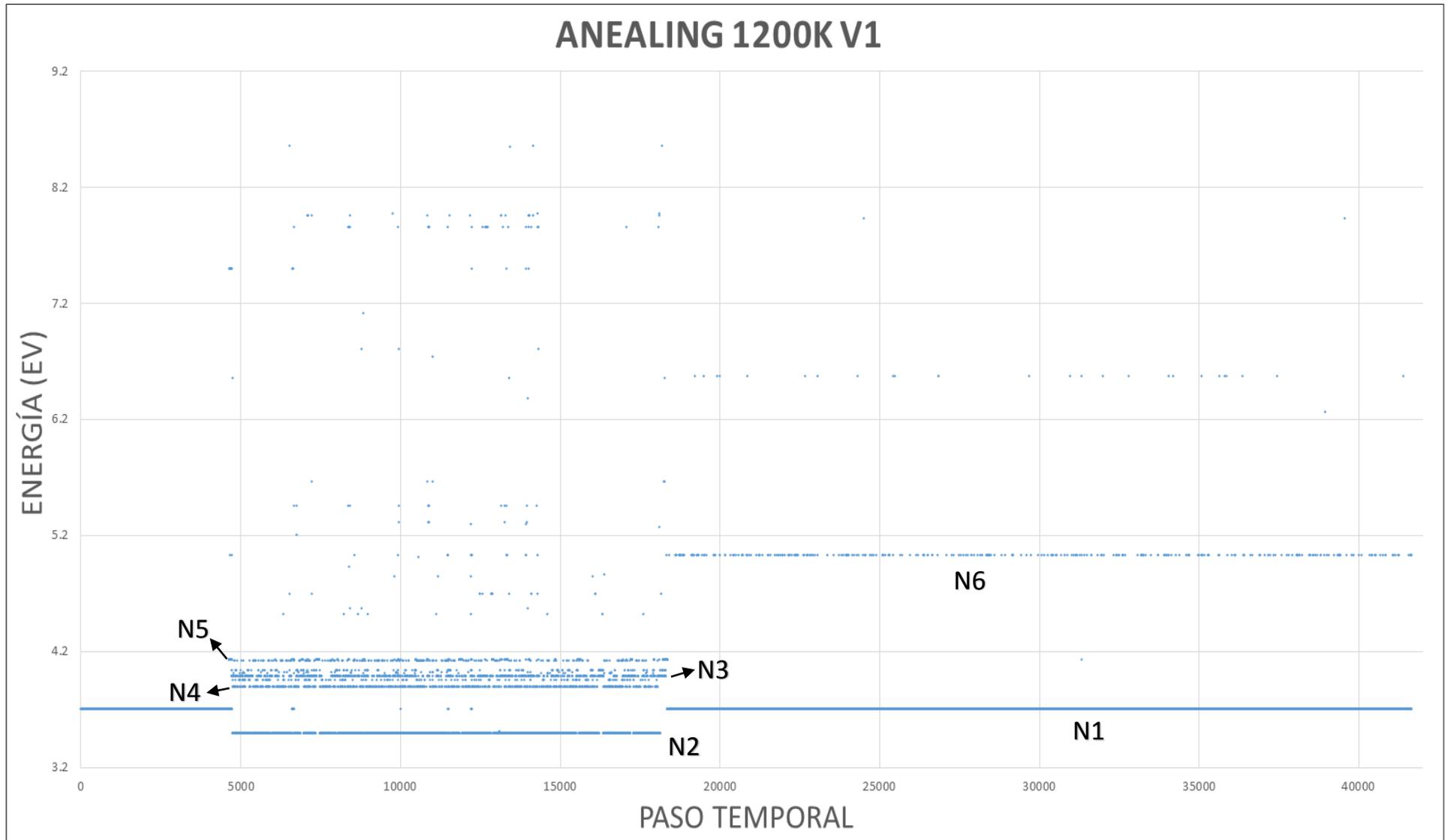


Figura 4.3.1.1 Proceso de annealing monovacante

Resultados: Vista preliminar y grupos de configuraciones

Para la monovacante vemos en general niveles bien definidos organizados en dos grupos. Merece la pena apreciar que en este caso el nivel de menor energía no es el más estable, sino que el grupo de defectos está continuamente alternando entre varias configuraciones de mayor energía. En este caso, hemos dejado fuera del estudio algunos de los niveles de energía más altos por mostrar una probabilidad de aparición demasiado baja. Estas son las configuraciones analizadas:

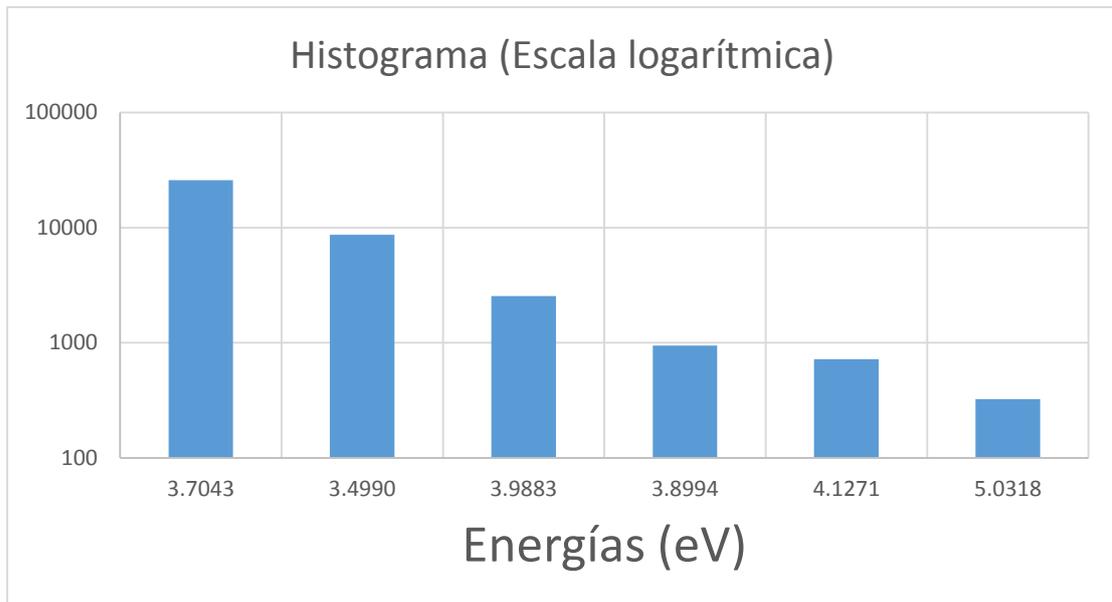


Figura 4.3.1.2 Histograma V1: Número de configuraciones

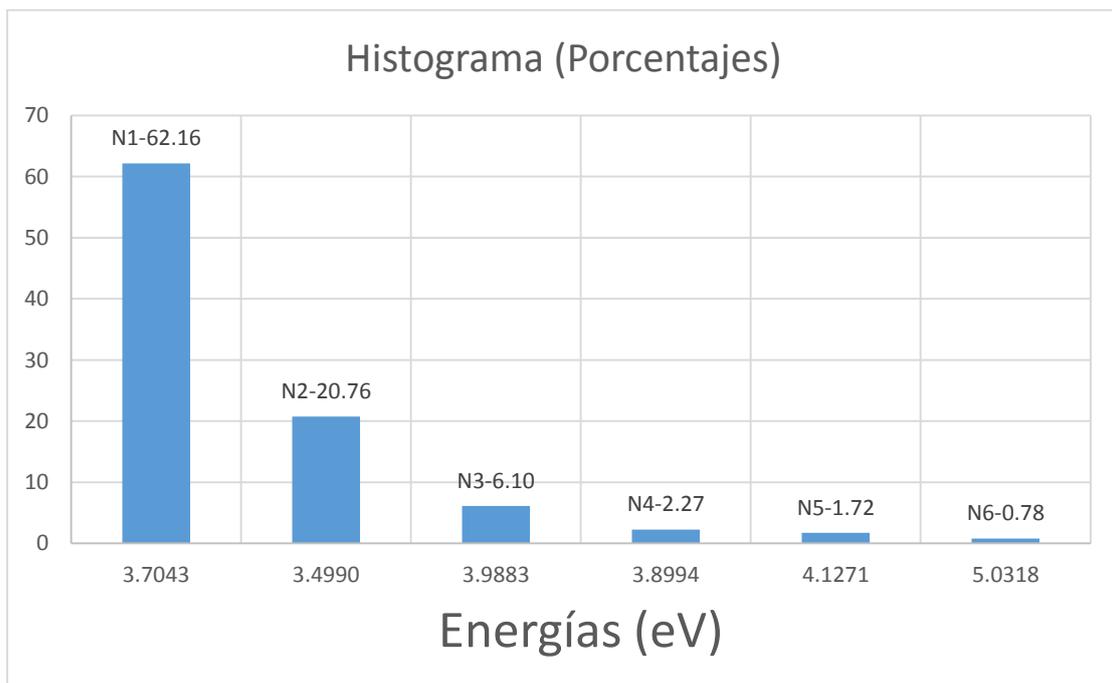


Figura 4.3.1.3 Histograma V1: Porcentaje de aparición

Porcentaje de aparición por grupo:

Grupo 1:

- Configuraciones N2 y N6

Config	Energía	Porcentaje
N1	3.7043	98.7636
N6	5.0318	1.23636

Tabla 4.3.1.1 Configuraciones:
Grupo1-V1

Se trata de la configuración más estable para la monovacante y un segundo nivel energético con el que se alterna.

Grupo 2:

- Configuraciones N2-N5

Config	Energía	Porcentaje
N2	3.4990	67.2816
N3	3.9883	19.7727
N4	3.8994	7.3642
N5	4.1271	5.5815

Tabla 4.3.1.2 Configuraciones:
Grupo2-V1

Se trata del nivel fundamental y las distintas configuraciones con las que se encuentra alternándose.

Configuraciones encontradas: Propiedades

Configuración N1:

Esta es la configuración más estable con un porcentaje de aparición del 62.14%. Su energía de formación hallada es 3.7043 eV. Esta distribución no presenta ningún átomo desplazado de su posición de red. Los cuatro átomos colindantes a la vacante caen ligeramente hacia el hueco sin abandonar por completo su posición de equilibrio. La simetría de la configuración es T^1_d . Esto se verá con más claridad en las imágenes:

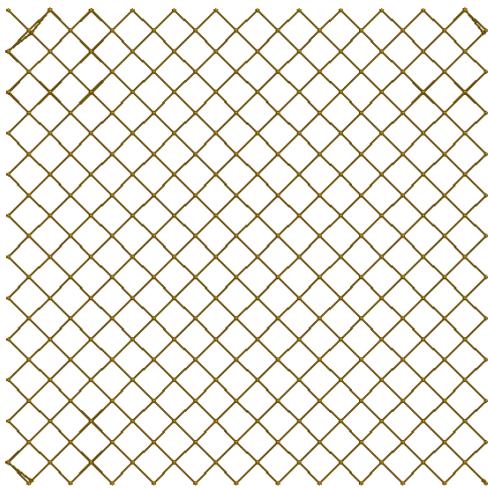


Figura 4.3.1.1.a Proyectado sobre 100

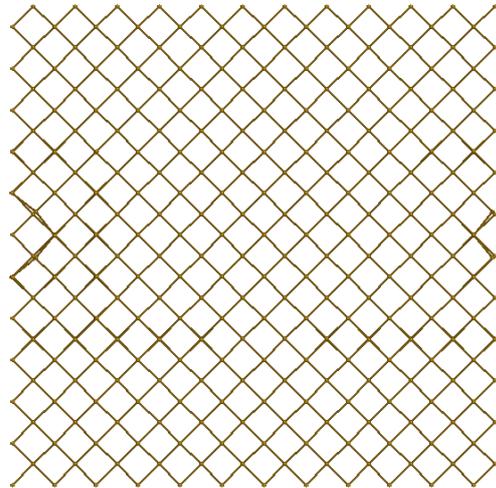


Figura 4.3.1.1.b Proyectado sobre 100

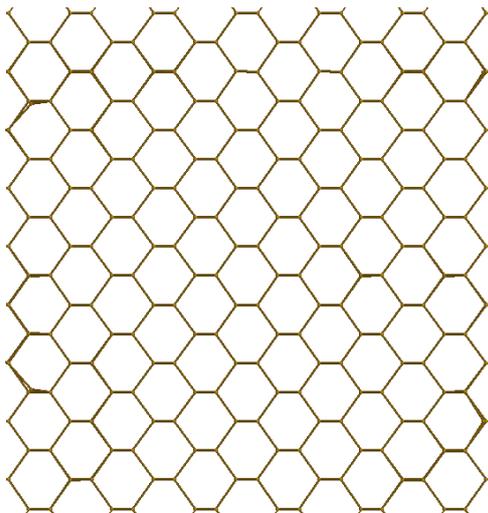


Figura 4.3.1.1.c Proyectado sobre 110

Configuración N2:

Esta es la configuración de menor energía con una energía de formación de 3.4990 eV. Su porcentaje de aparición es del 20.76%. Esta distribución no presenta un átomo desplazado y en consecuencia dos retículos vacíos. En este caso uno de los átomos enlazados al vacante “cae” al hueco, quedando a medio camino entre ambas posiciones de red. La configuración presenta simetría D^5_{3d} . Veamos las imágenes:

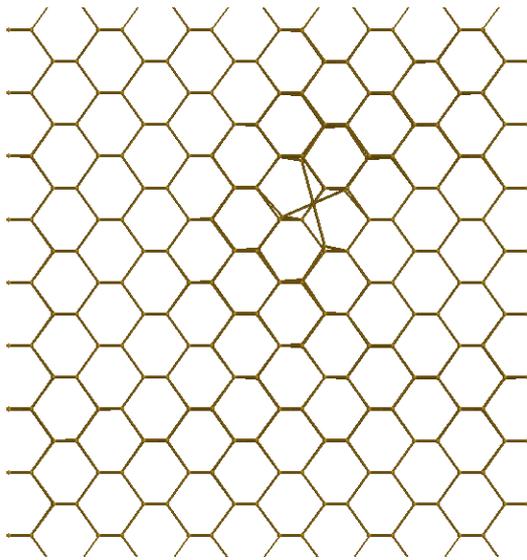


Figura 4.3.1.2.a Proyectado sobre 110

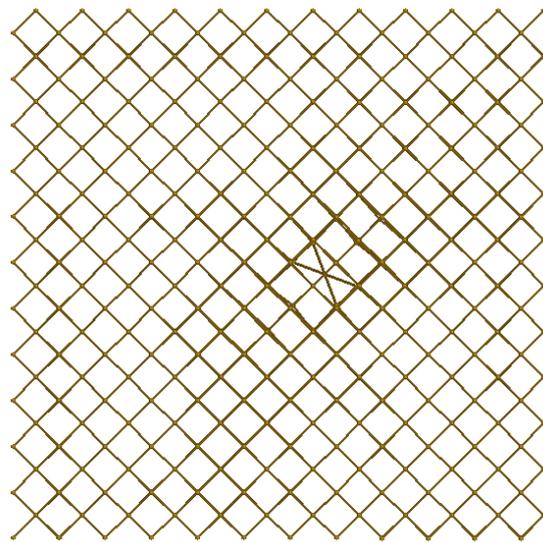


Figura 4.3.1.2.b Proyectado sobre 100

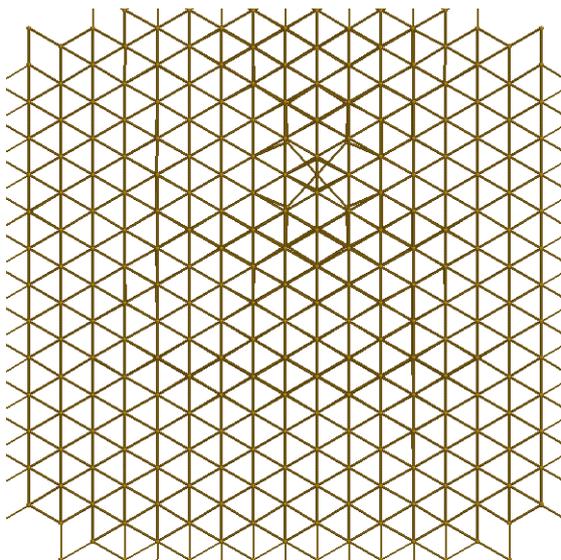


Figura 4.3.1.2.c Visto desde 30-1-1

Configuración N3:

Esta es la primera configuración alternable con el nivel fundamental. Su porcentaje de aparición es del 6.10%. Para su energía de formación hemos obtenido un valor de 3.9883 eV. Al igual que el nivel fundamental, esta configuración presenta un átomo fuera de su posición de red y dos retículos vacíos. Presenta simetría C^3_s . Veamos la configuración:

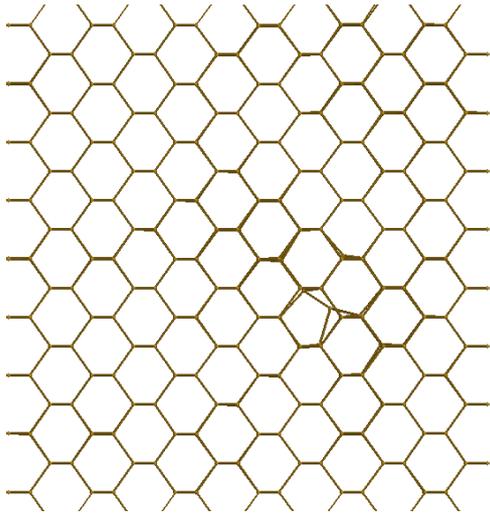


Figura 4.3.1.3.a Proyectado sobre 110

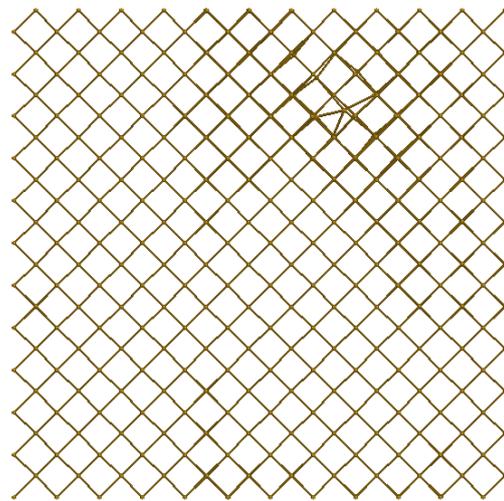


Figura 4.3.1.3.b Proyectado sobre 100

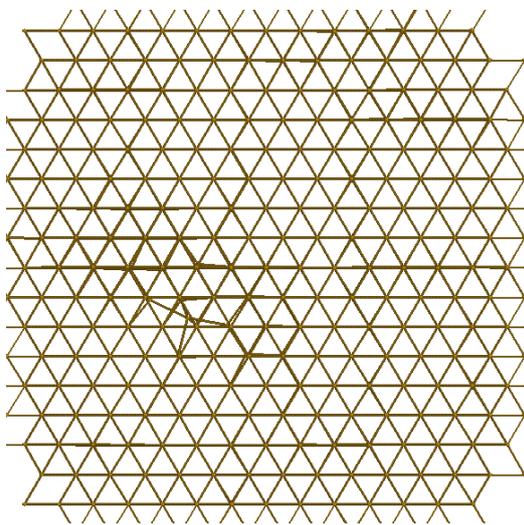


Figura 4.3.1.3.c Proyectado sobre 111

Configuración N4:

La siguiente configuración presenta un 2.27% de porcentaje de aparición y una energía de formación de 3.8994 eV. Al igual que el nivel fundamental con el que se alterna, esta configuración presenta un átomo desplazado de su posición de red y dos retículos vacíos. La configuración posee simetría D_{3d}^5 . Veamos la configuración:

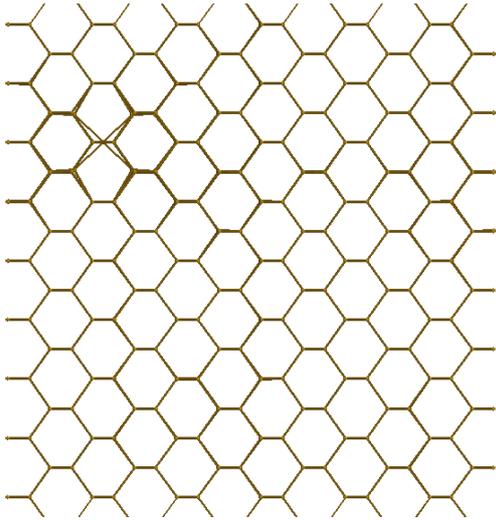


Figura 4.3.1.4.a Proyectado sobre 110

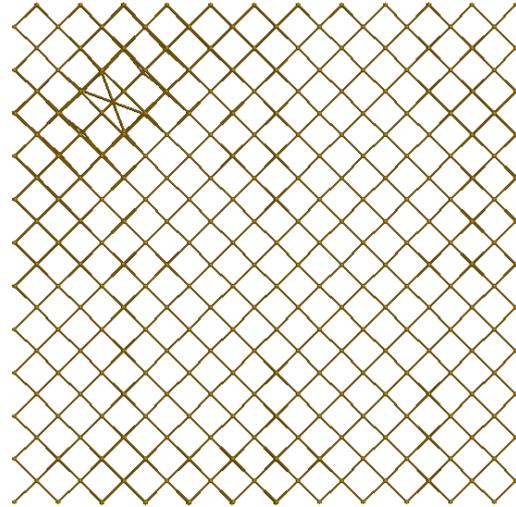


Figura 4.3.1.4.b Proyectado sobre 100

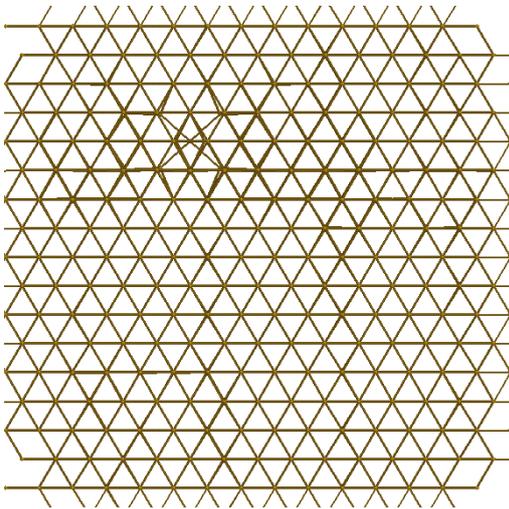


Figura 4.3.1.4.c Visto desde 30-0-2

Configuración N5:

Esta es la última de las configuraciones del grupo 2 y la de mayor energía. Presenta un porcentaje de aparición del 1.72% y una energía de formación estimada en 4.1271 eV. Al igual que el nivel fundamental con el que se alterna, esta configuración presenta un átomo desplazado de su posición de red y dos retículos vacíos. Presenta simetría D_{3d}^5 . Veamos la configuración:

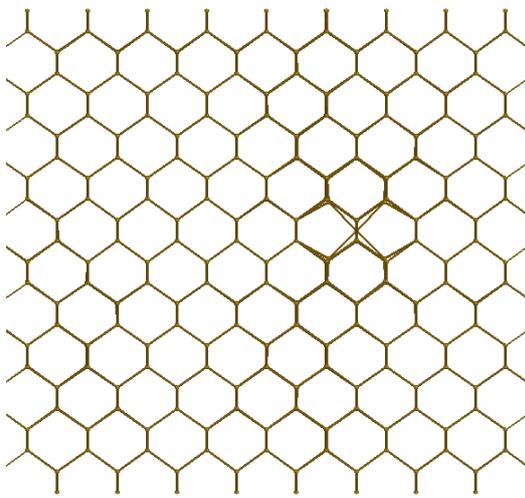


Figura 4.3.1.5.a Proyectado sobre 110

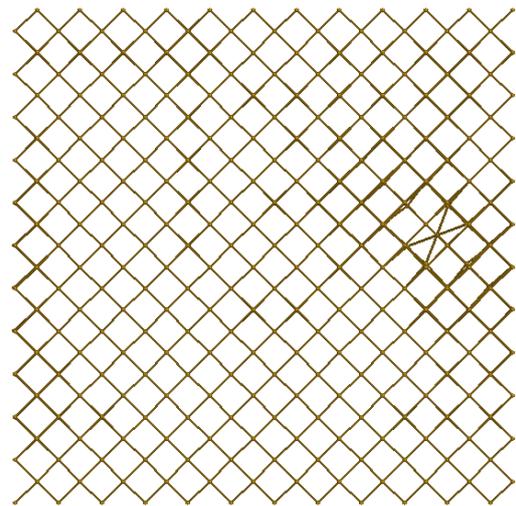


Figura 4.3.1.5.b Proyectado sobre 100

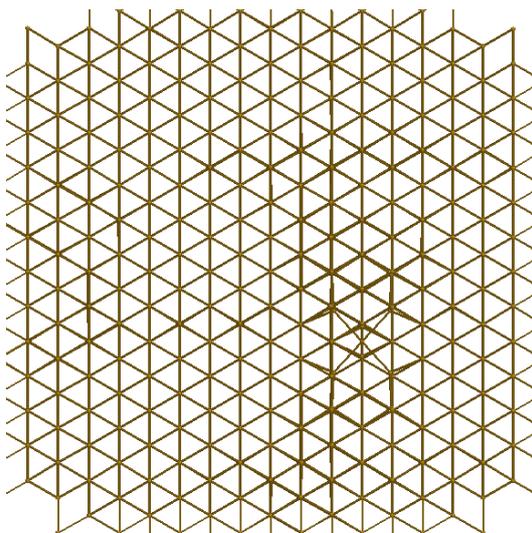


Figura 4.3.1.5.c Visto desde 30-1-1

Configuración N6:

Esta es la configuración con la que el nivel más estable N1 se alterna. Como este, presenta un único retículo vacío (el correspondiente al átomo vacante). Su porcentaje de aparición es del 0.78% y su energía de formación 5.0318 eV. La simetría de la configuración es T^1_d . Veamos la configuración:

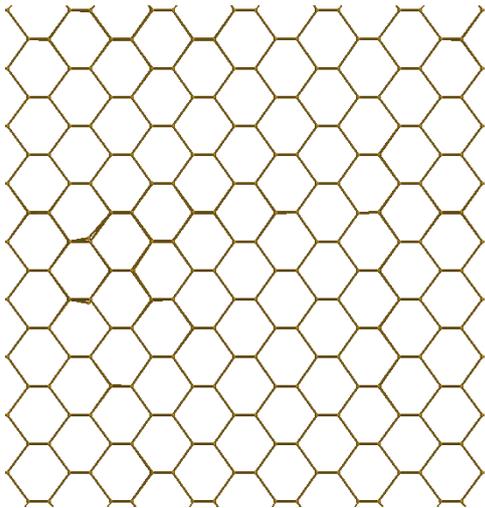


Figura 4.3.1.6.a Proyectado sobre 110

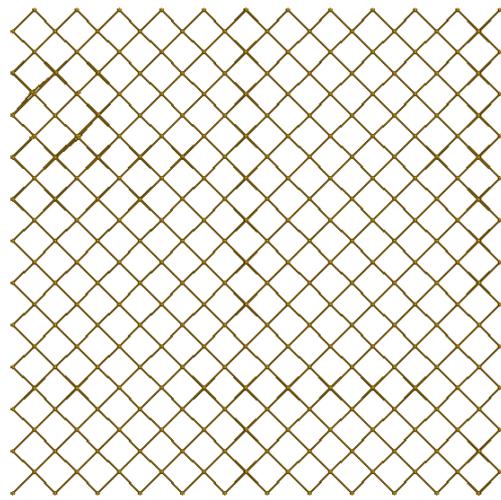


Figura 4.3.1.6.b Visto desde 2-0-90

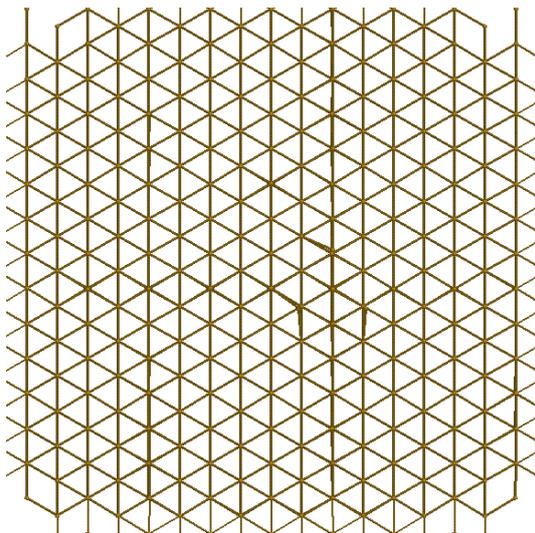


Figura 4.3.1.6.c Proyectado sobre 111

4.3.2-

Divacante en cSi

V2

Contenidos:

Resultados: Vista preliminar y grupos de configuraciones

Configuraciones encontradas: Propiedades

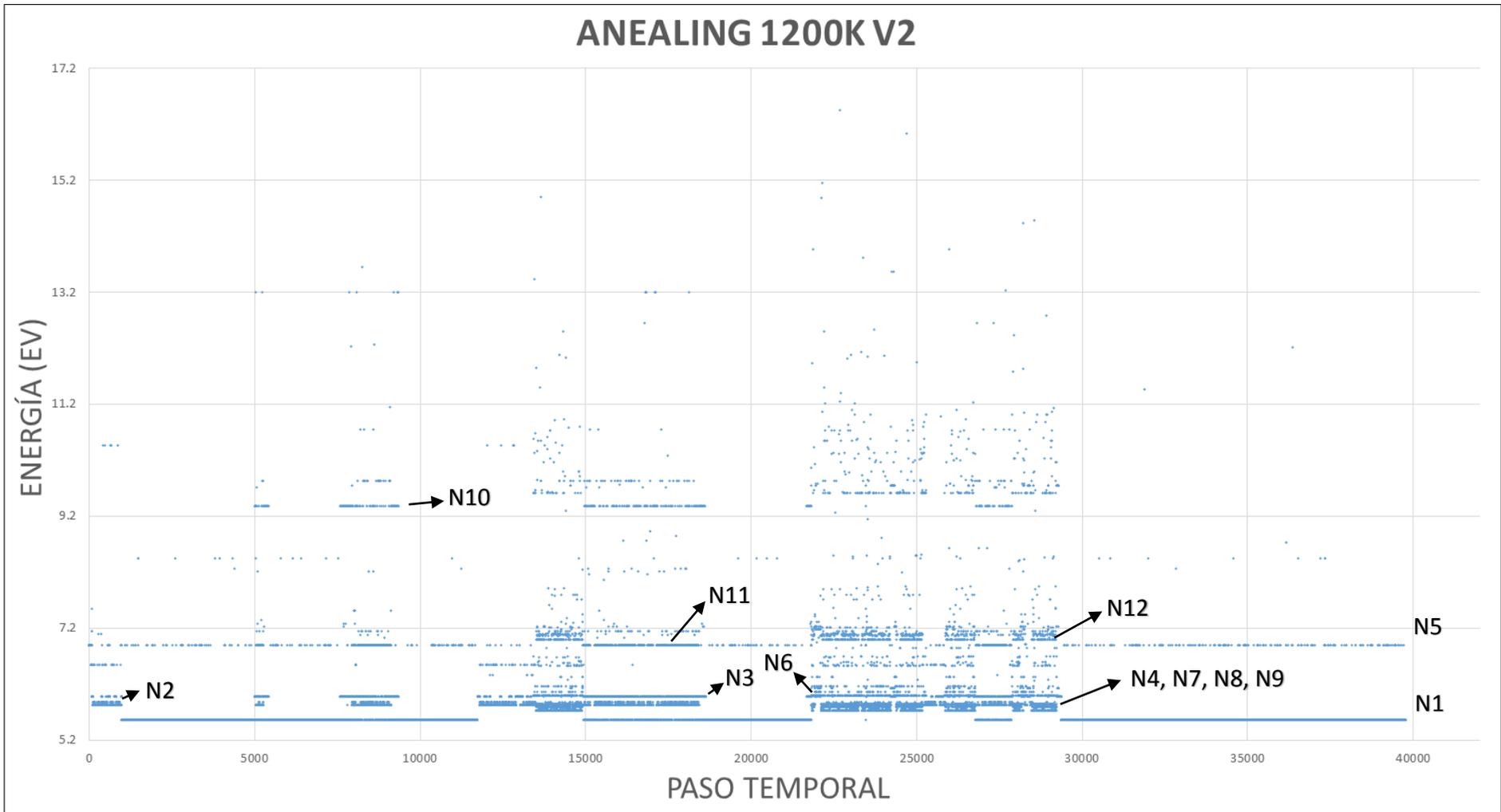


Figura 4.3.2.1 Proceso de annealing divacante

N1 **Resultados: Vista preliminar y grupos de configuraciones**

Para la divacante se observan claramente tres grupos de defectos. El primero contiene el nivel fundamental y una configuración con la que se alterna, los otros dos son grupos de configuraciones de mayor energía. En este caso, el nivel más estable es también el de menor energía de formación. Como en el caso anterior, algunas de las configuraciones de más alta energía parecen estar organizadas en niveles, pero al presentar una probabilidad de aparición tan baja hemos decidido dejarlos fuera del estudio.

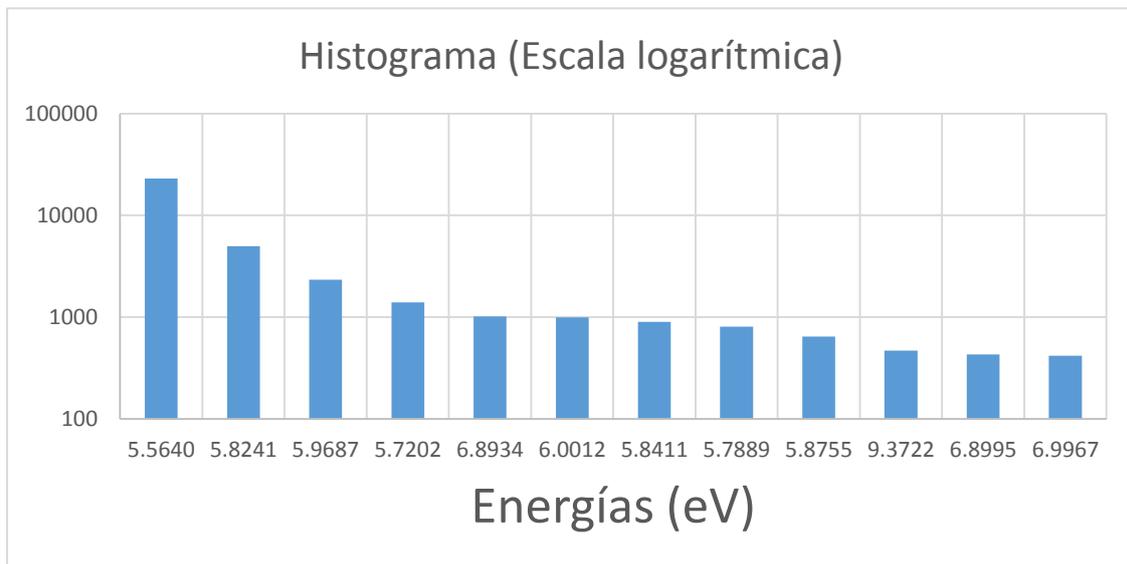


Figura 4.3.2.2 Histograma V2: Número de configuraciones

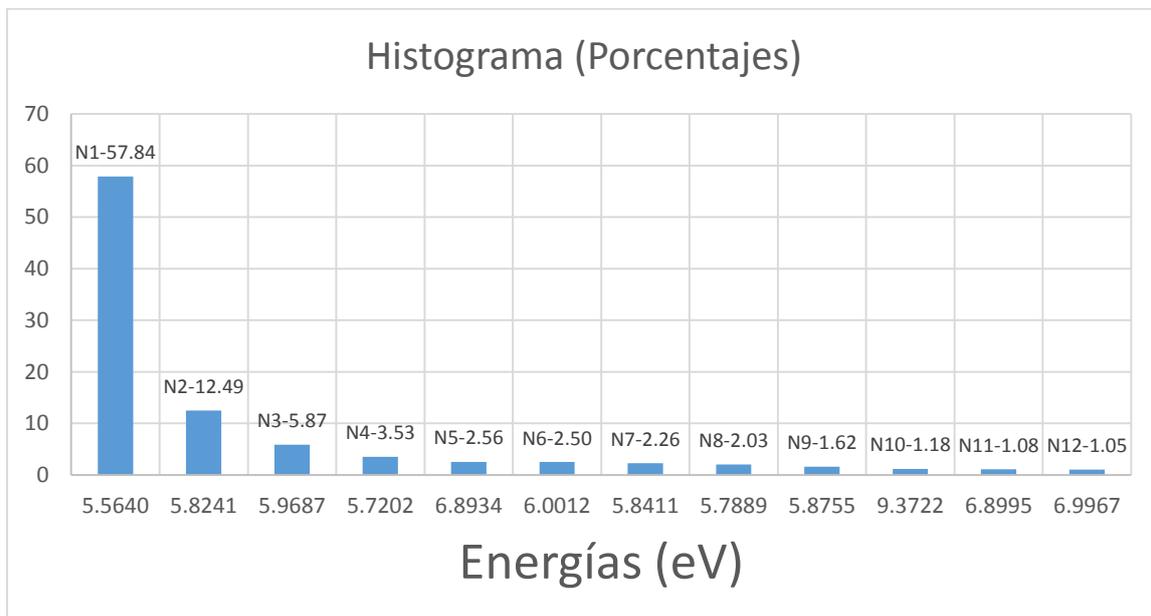


Figura 4.3.2.3 Histograma V2: Porcentaje de aparición

Porcentaje de aparición por grupo:

Grupo 1:

- Configuraciones N1 y N11

Config	Energía	Porcentaje
N1	5.5640	98.16
N11	6.8995	1.84

Tabla 4.3.2.1 Configuraciones:
Grupo1-V2

Se trata del nivel fundamental y la configuración con la que se alterna.

Grupo 2:

- Configuraciones N1-N3, N5, N9 y N10

Config	Energía	Porcentaje
N1	5.5640	70.91
N2	5.8241	15.32
N3	5.9687	7.20
N5	6.8934	3.13
N9	5.8755	1.99
N10	9.3722	1.45

Tabla 4.3.2.2 Configuraciones:
Grupo2-V2

Este es el primer grupo de configuraciones de alta energía, incluye también el nivel fundamental.

Grupo 3:

- Configuraciones N4, N6, N7, N8 y N12

Config	Energía	Porcentaje
N4	5.7202	31.02
N6	6.0012	21.99
N7	5.8411	19.87
N8	5.7889	17.88
N12	6.9967	9.25

Tabla 4.3.2.3 Configuraciones:
Grupo3-V2

Este es el segundo grupo de configuraciones de alta energía.

Configuraciones encontradas: Propiedades

Configuración N1:

Esta es la configuración más estable con un porcentaje de aparición del 57.84%. La energía de formación que hemos hallado para esta configuración es 5.5640 eV. Esta distribución presenta tres posiciones reticulares vacías y un solo átomo desplazado. Uno de los vecinos inmediatos de las dos vacantes cae al hueco, y el resto de los átomos vecinos verían ligeramente sus posiciones de equilibrio. La configuración presenta simetría C^3_s . Esto se verá con claridad en las imágenes:

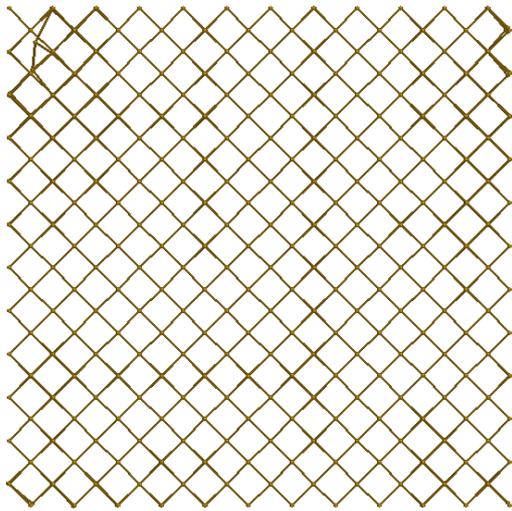


Figura 4.3.2.1.a Proyectado sobre 100

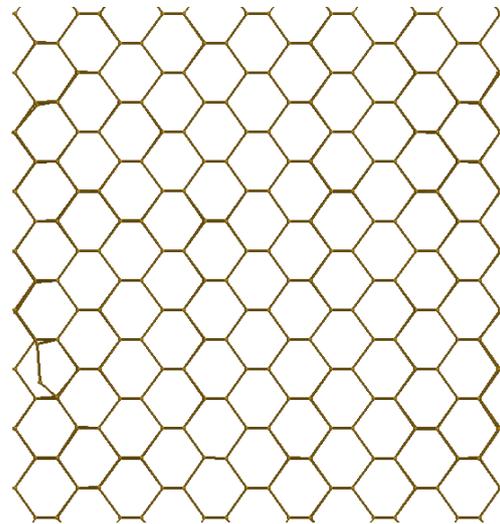


Figura 4.3.2.1.b Proyectado sobre 110

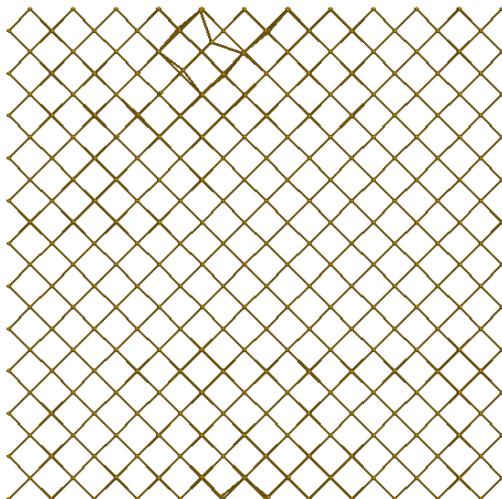


Figura 4.3.2.1.c Visto desde 1-0-90

Configuración N2:

Esta es la primera de las configuraciones del grupo 2. Su porcentaje de aparición es del 12.49%. Su energía de formación es 5.8241 eV. Al igual que N1, presenta un átomo desplazado y tres retículos vacíos. La simetría que presenta esta configuración es C_3 . Veamos la configuración:

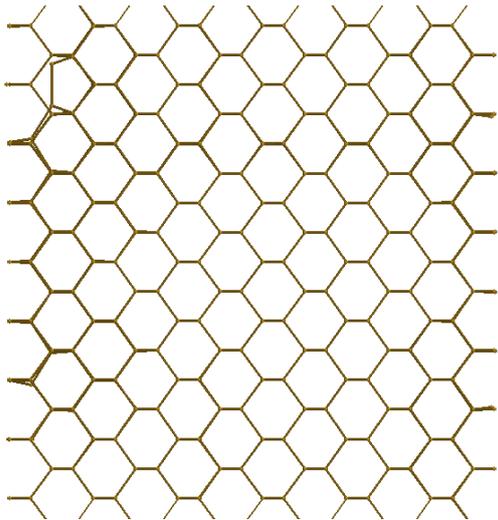


Figura 4.3.2.2.a Proyectado sobre 110

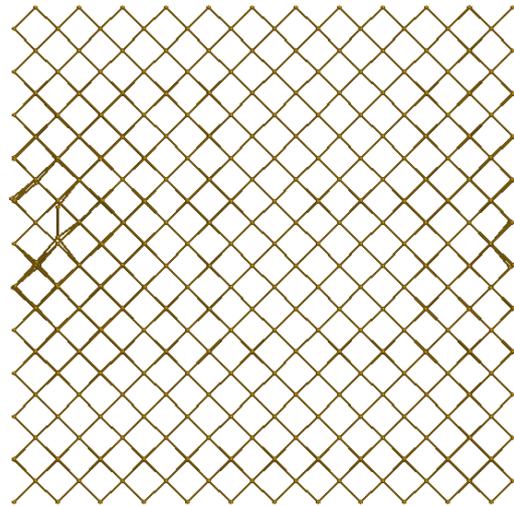


Figura 4.3.2.2.b Proyectado sobre 100

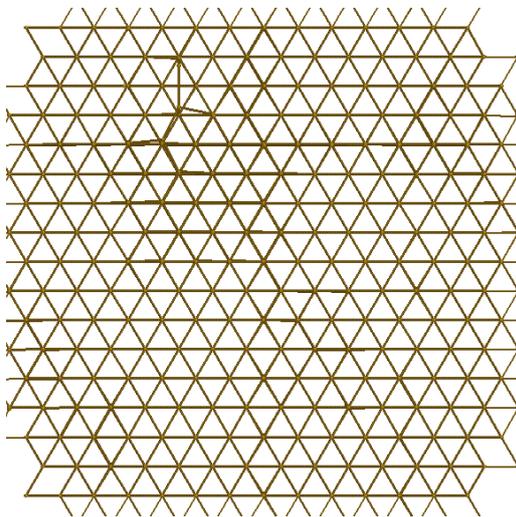


Figura 4.3.2.2.c Proyectado sobre 111

Configuración N3:

Esta es la segunda configuración del grupo 2. Su porcentaje de aparición es del 5.87%. Su energía de formación es 5.9687 eV. Al igual que las configuraciones anteriores, presenta un átomo desplazado y tres retículos vacíos. La configuración presenta simetría C^1_1 . Veamos la configuración:

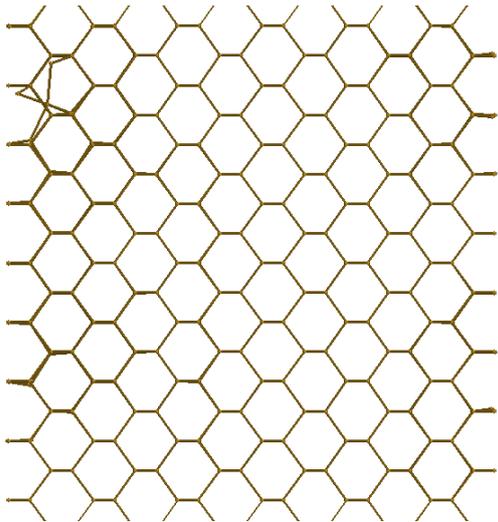


Figura 4.3.2.3.a Proyectado sobre 110

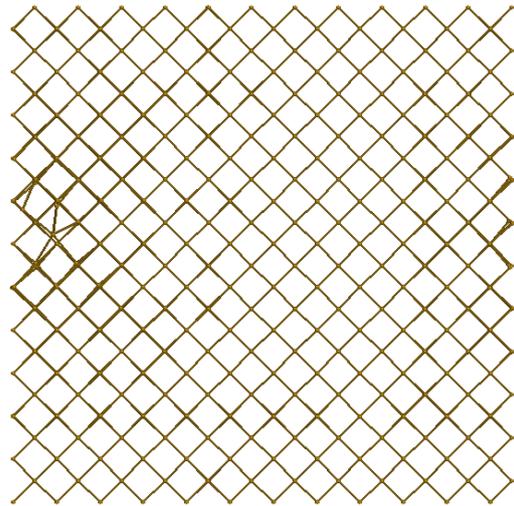


Figura 4.3.2.3.b Proyectado sobre 100

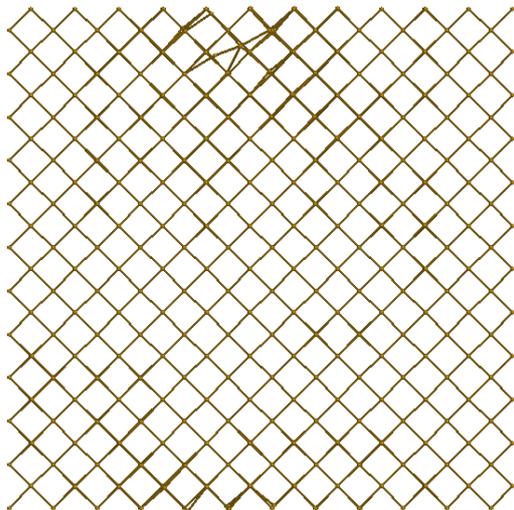


Figura 4.3.2.3.c Visto desde 1-0-90

Configuración N4:

Esta es la primera de las configuraciones del grupo 3. Presenta un porcentaje de aparición del 3.53%. Su energía de formación es 5.7202 eV. Esta configuración presenta un átomo desplazado y tres retículos vacíos. La simetría del grupo de defectos es C^3_s . Veamos las imágenes:

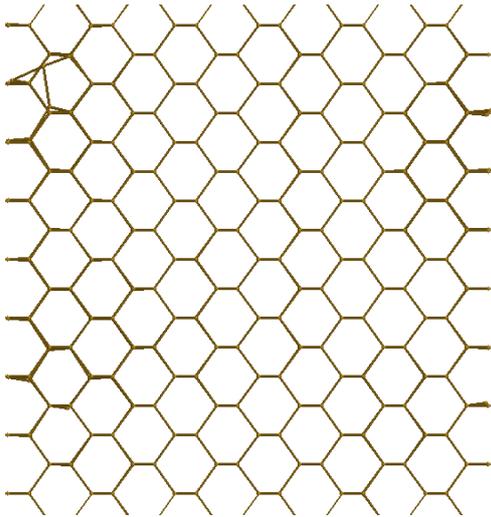


Figura 4.3.2.4.a Proyectado sobre 110

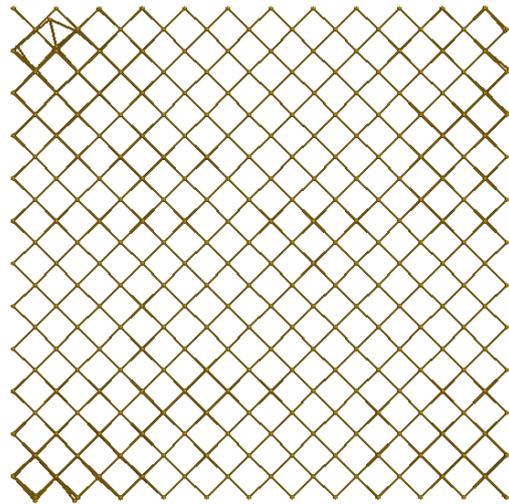


Figura 4.3.2.4.b Visto desde 1-0-0

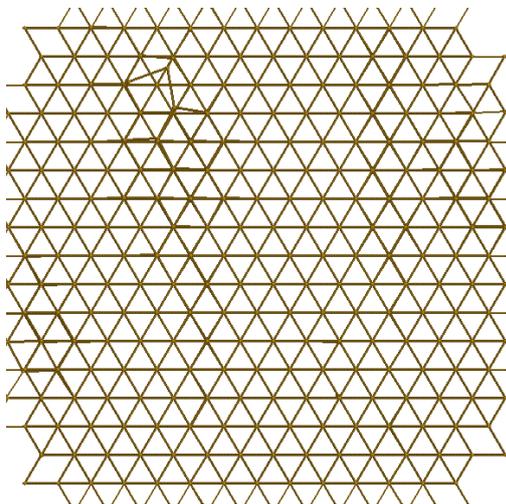


Figura 4.3.2.4.c Proyectado sobre 111

Configuración N5:

Esta configuración pertenece al grupo 2. Su porcentaje de aparición es del 2.56%. Su energía de formación estimada es 6.8934 eV. Esta configuración no presenta átomos desplazados. La simetría de la configuración es C^3_5 . Veamos las imágenes:

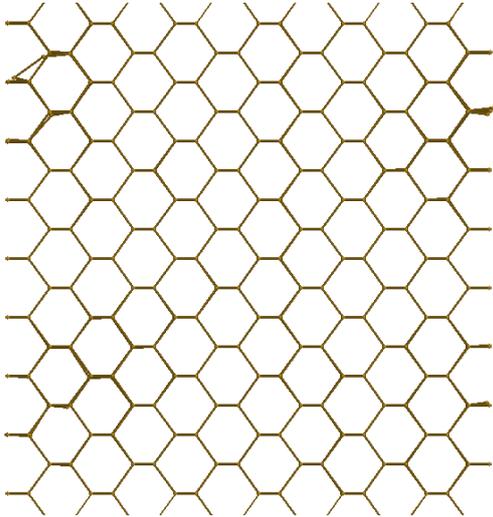


Figura 4.3.2.5.a Proyectado sobre 110

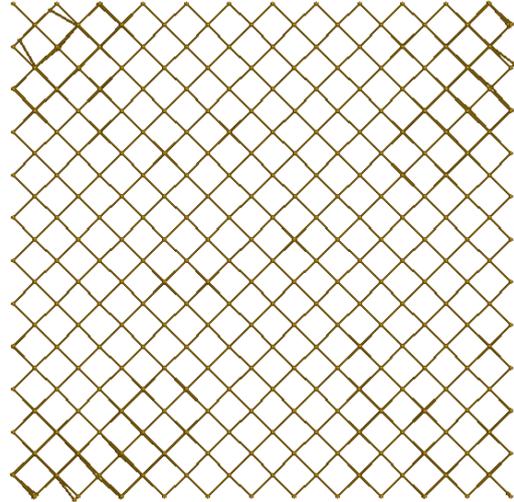


Figura 4.3.2.5.b Visto desde 2-0-0

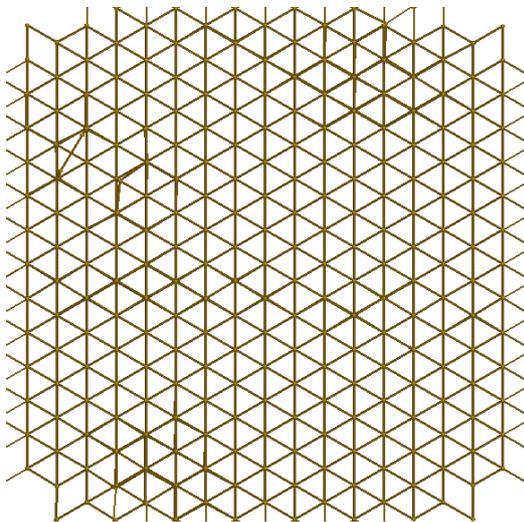


Figura 4.3.2.5.c Proyectado sobre 111

Configuración N6:

Esta configuración pertenece al grupo 3. Presenta un porcentaje de aparición del 2.50% u una energía de formación de 6.0012 eV. Esta configuración presenta tan sólo un átomo desplazado. La configuración presenta simetría C^3_s . Veamos las imágenes:

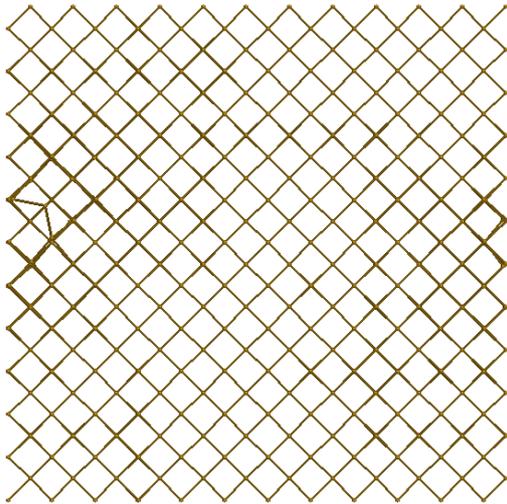


Figura 4.3.2.6.a Proyectado sobre 100

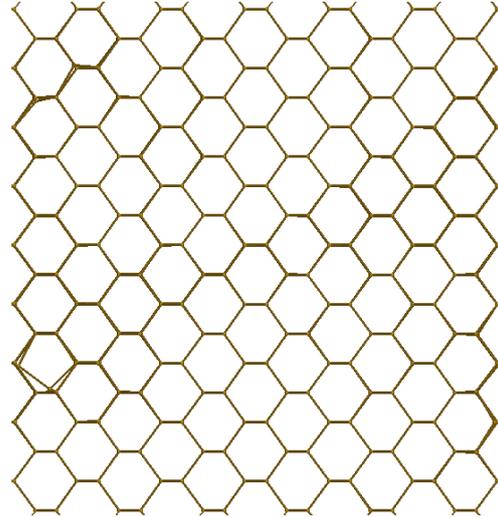


Figura 4.3.2.6.b Proyectado sobre 110

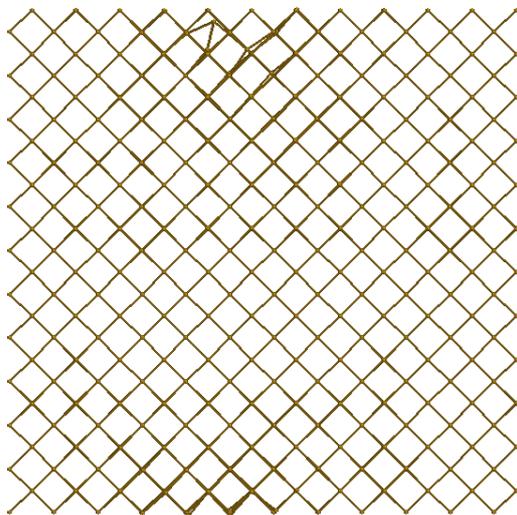


Figura 4.3.2.6.c Visto desde 1-0-90

Configuración N7:

Esta es la siguiente de las configuraciones del grupo 3. Su porcentaje de aparición es del 2.26% y su energía de formación es de 5.8411 eV. Esta configuración presenta dos átomos desplazados y cuatro retículos vacíos. La simetría del grupo de defectos es C^3_{2h} . Veamos la configuración:

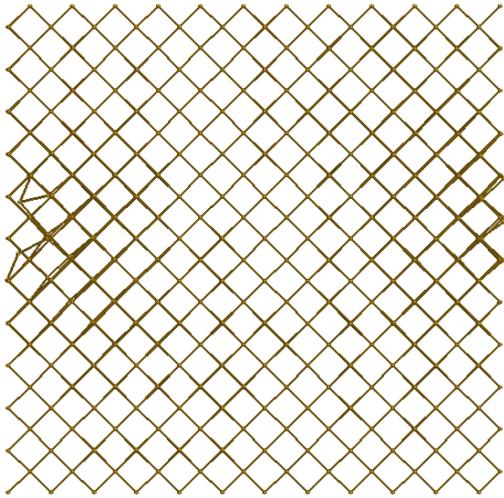


Figura 4.3.2.7.a Proyectado sobre 100

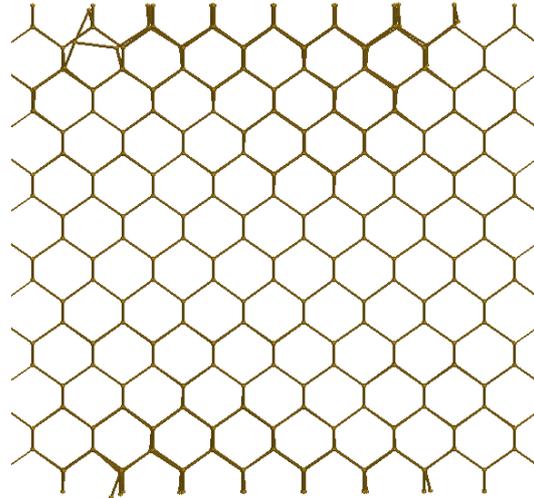


Figura 4.3.2.7.b Proyectado sobre 110

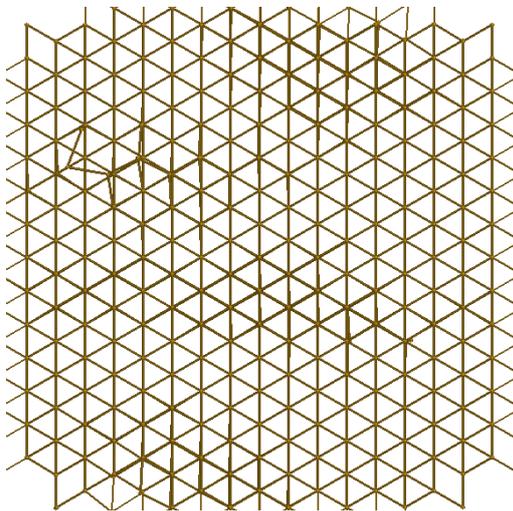


Figura 4.3.2.7.c Visto desde 30-1-1

Configuración N8:

Esta configuración pertenece también al grupo 3. Presenta un porcentaje de aparición del 2.03%. Su energía de formación es 5.7889 eV. Esta configuración presenta dos átomos desplazados y, en consecuencia, cuatro retículos vacíos. La simetría de la configuración es C^3_{2h} . Veamos las imágenes:

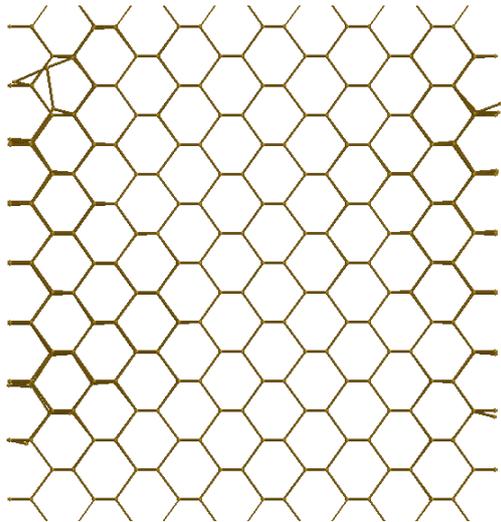


Figura 4.3.2.8.a *Proyectado sobre 110*

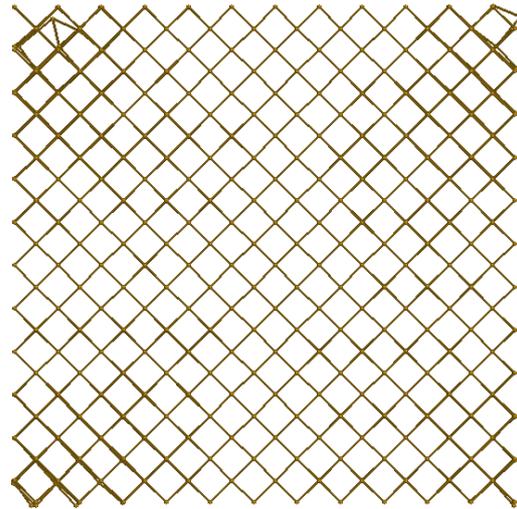


Figura 4.3.2.8.b *Visto desde 1-0-0*

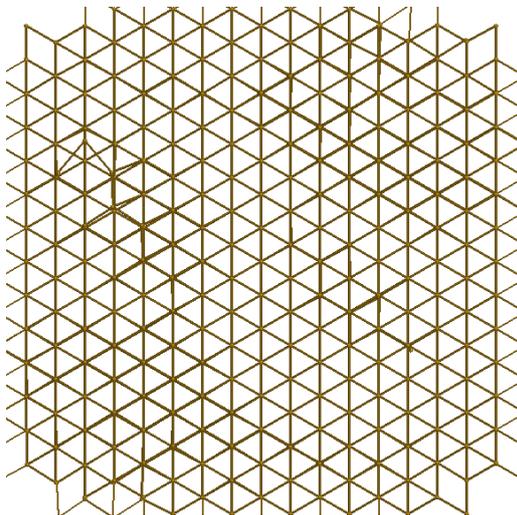


Figura 4.3.2.8.c *Visto desde 30-1-1*

Configuración N9:

Esta es la primera de las configuraciones del grupo 3. Presenta un porcentaje de aparición del 3.53%. Su energía de formación es 5.7202 eV. Esta configuración presenta un átomo desplazado y tres retículos vacíos. Esta configuración presenta simetría C^3_s . Veamos las imágenes:

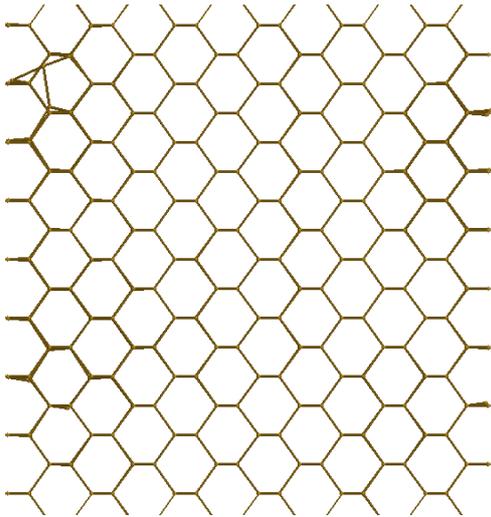


Figura 4.3.2.9.a Proyectado sobre 110

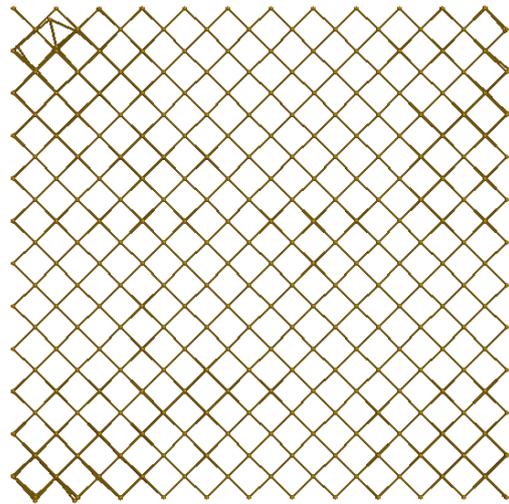


Figura 4.3.2.9.b Visto desde 1-0-0

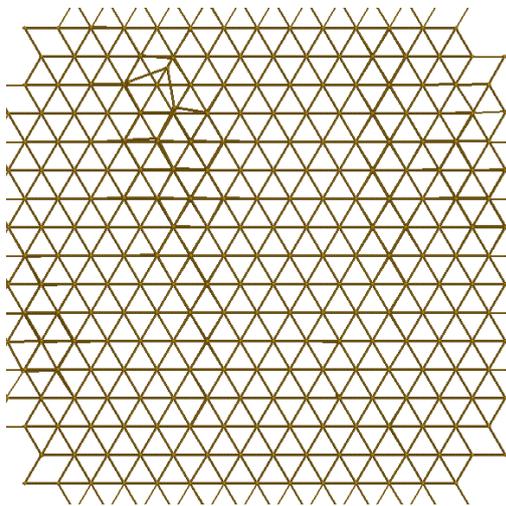


Figura 4.3.2.9.c Proyectado sobre 111

Configuración N10:

Esta es la configuración de mayor energía del grupo 2. Su porcentaje de aparición es del 1.18%. Su energía de formación es 9.3721 eV. Esta configuración presenta tan solo dos retículos vacíos y su simetría es D^5_{3d} . Veamos la configuración:

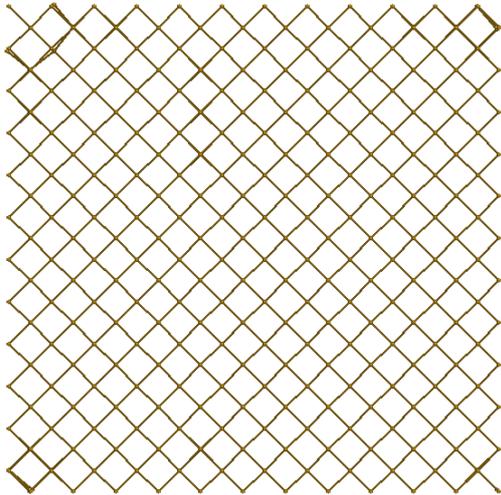


Figura 4.3.2.10.a Proyectado sobre 100

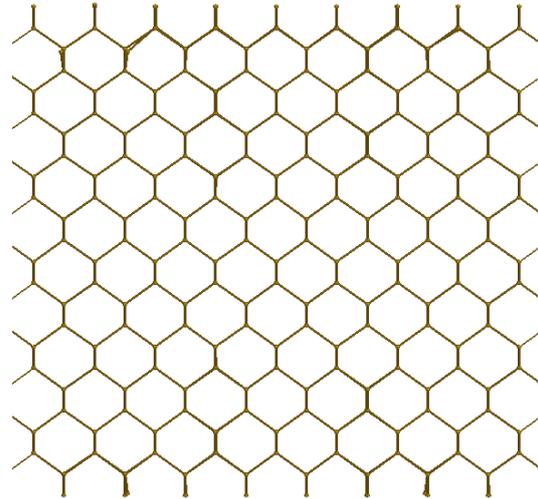


Figura 4.3.2.10.b Proyectado sobre 110

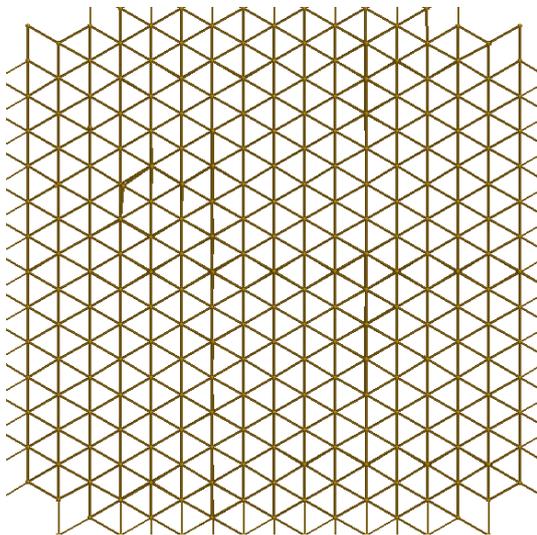


Figura 4.3.2.10.c Visto desde 30-1-1

Configuración N11:

Esta es la segunda configuración del grupo 1. Presenta un porcentaje de aparición del 1.08% y una energía de formación de 6.8995 eV. Esta configuración la forman un átomo desplazado y tres retículos vacíos. El conjunto presenta una simetría C^3_5 . Veamos las imágenes:

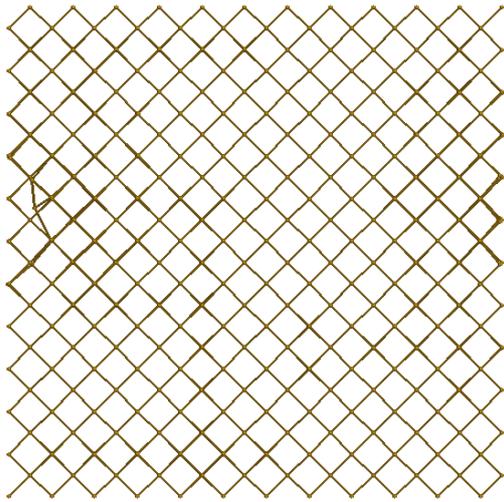


Figura 4.3.2.11.a Proyectado sobre 100

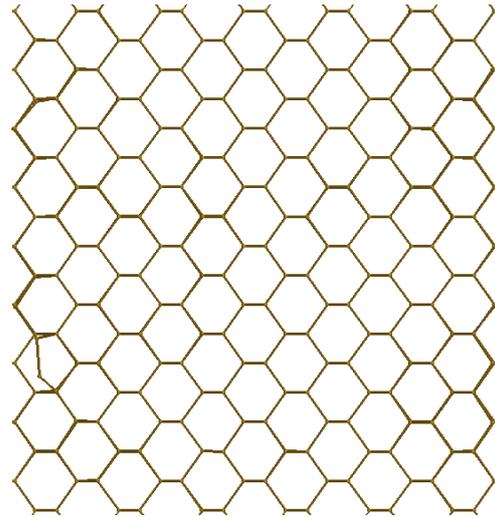


Figura 4.3.2.11.b Proyectado sobre 110

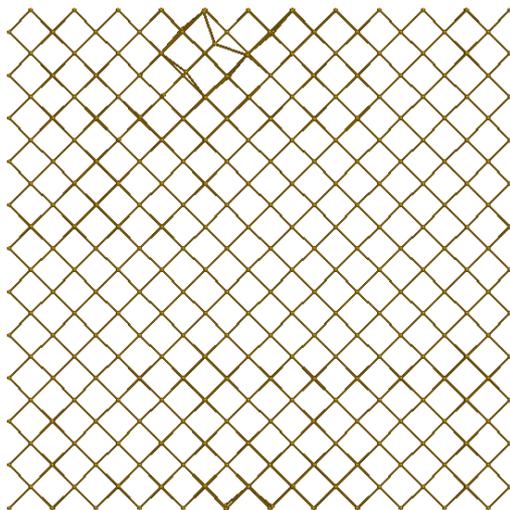


Figura 4.3.2.11.c Visto desde 1-0-90

Configuración N12:

Esta es la última configuración estudiada del grupo 3. Su porcentaje de aparición es del 1.05%. Su energía de formación es 6.9967 eV. Esta configuración presenta dos átomos desplazados y cuatro retículos vacíos. La simetría de la configuración es C^3_{2h} . Veamos la configuración:

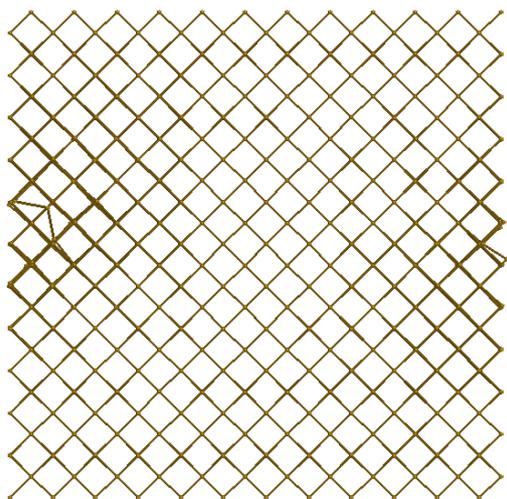


Figura 4.3.2.12.a Proyectado sobre 100

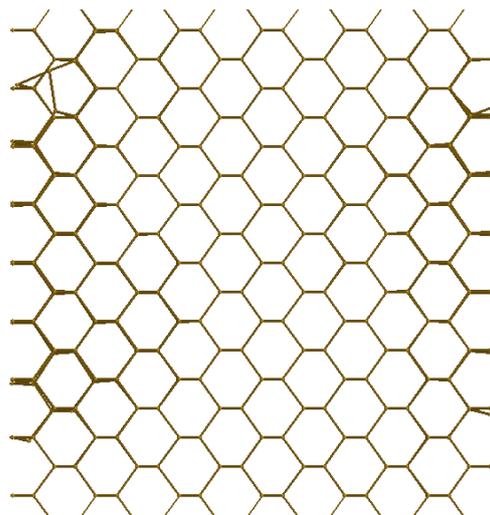


Figura 4.3.2.12.b Proyectado sobre 110

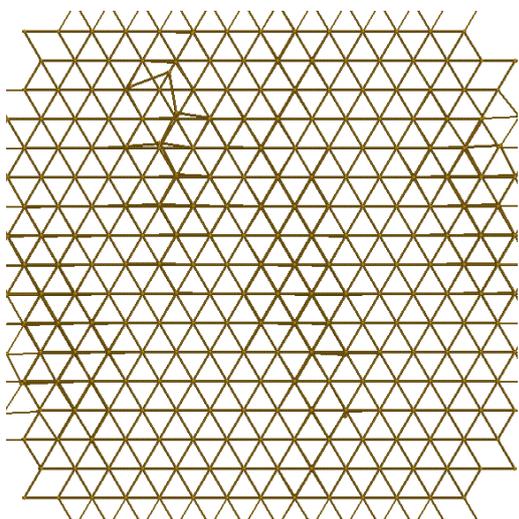


Figura 4.3.2.12.c Proyectado sobre 111

4.3.3-

Trivacante en cSi

V3

Contenidos:

Resultados: Vista preliminar y grupos de configuraciones

Configuraciones encontradas: Propiedades

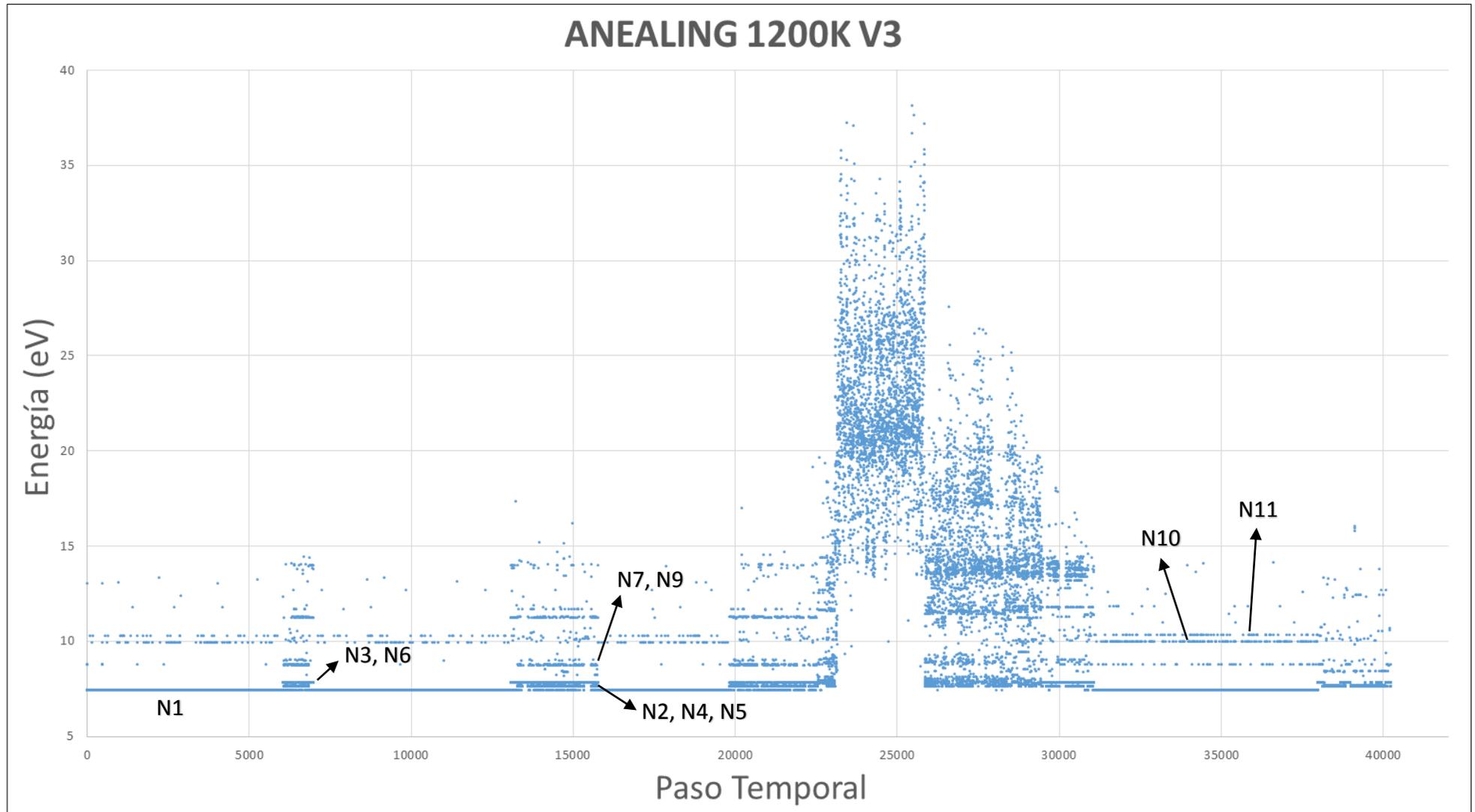


Figura 4.3.3.1 Proceso de annealing trivacante

Resultados: Vista preliminar y grupos de configuraciones

En este caso Hemos encontrado una franja de configuraciones de alta energía sin una estructura de niveles clara. Hemos decidido en consecuencia dejar esta serie de configuraciones fuera del estudio. Podemos entonces dividir las configuraciones en dos grupos. El primero contiene el nivel fundamental y otras dos configuraciones. El segundo una serie de configuraciones de mayor energía. En este caso, el nivel más estable es también el de menor energía de formación.

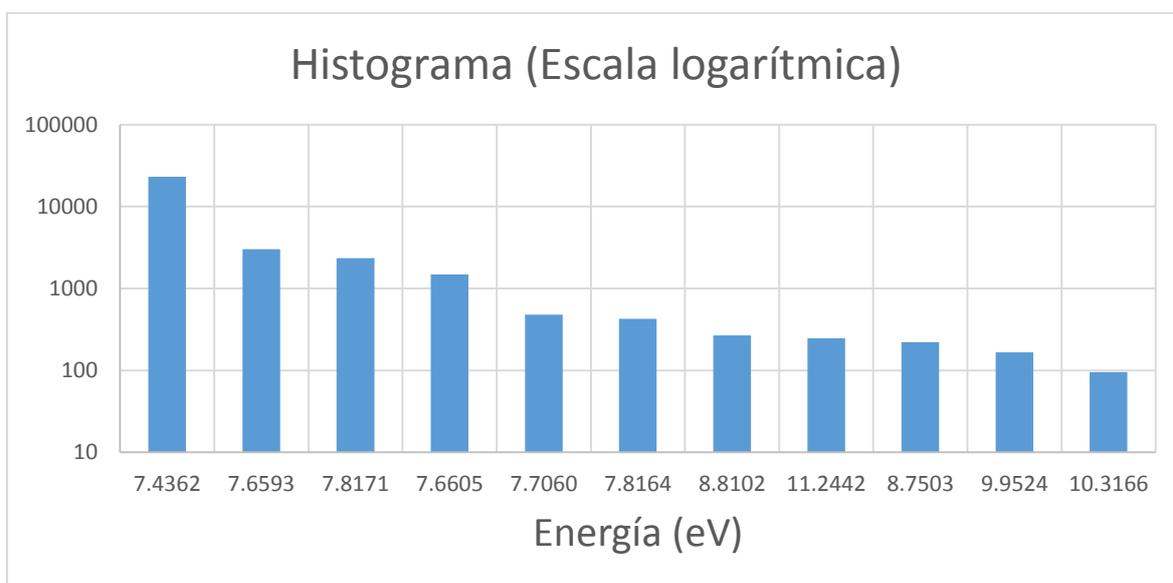


Figura 4.3.3.2 Histograma V3: Número de configuraciones

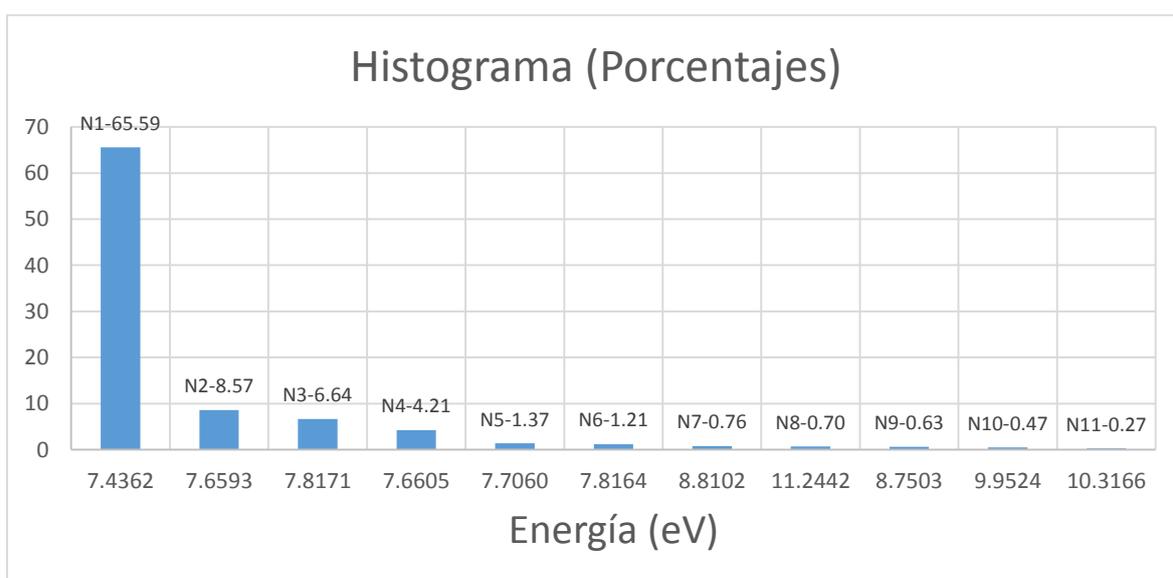


Figura 4.3.2.2 Histograma V3: Porcentaje de aparición

Porcentaje de aparición por grupo:

Grupo 1:

- Configuraciones N1, N10 y N11

Config	Energía	Porcentaje
N1	7.4361	98.88
N10	9.9523	0.71
N11	10.3165	0.40

Tabla 4.3.3.1 Configuraciones:
Grupo1-V3

Se trata del nivel fundamental para la trivacante y otros dos niveles energéticos con los que se alterna.

Grupo 2:

- Configuraciones N2-N9

Config	Energía	Porcentaje
N2	7.6593	35.59
N3	7.8171	27.57
N4	7.6605	17.50
N5	7.7060	5.67
N6	7.8164	5.01
N7	8.8102	3.15
N8	11.2442	2.90
N9	8.7503	2.61

Tabla 4.3.3.2 Configuraciones:
Grupo2-V3

Este es un segundo conjunto de configuraciones energéticas estables para la trivacante.

Configuraciones encontradas: Propiedades

Configuración N1:

Este es el nivel fundamental para la trivacante. Su porcentaje de aparición es del 65.58% y su energía de formación es 7.4362 eV. Esta configuración está formada por un átomo desplazado y cuatro retículos vacíos. La configuración presenta simetría C^3_s . Veamos las imágenes:

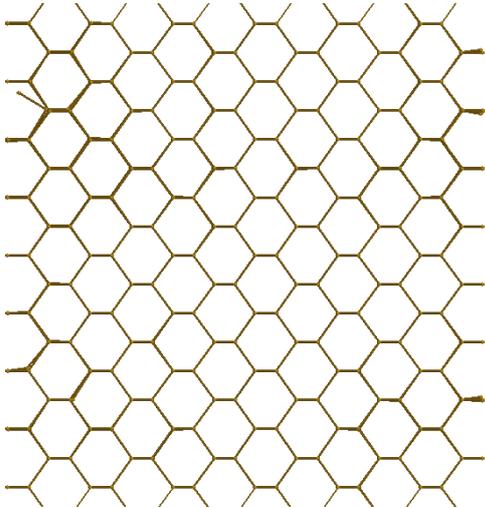


Figura 4.3.3.1.a Proyectado sobre 110

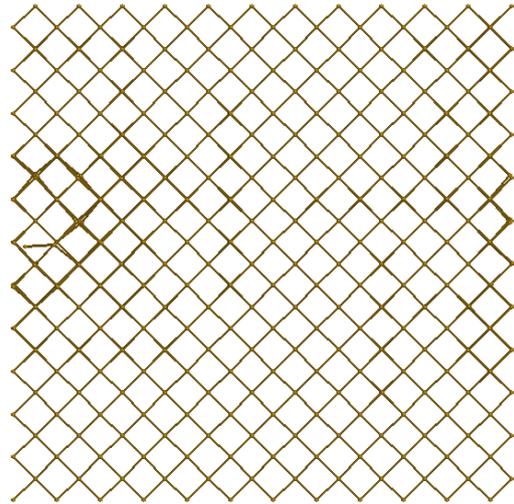


Figura 4.3.3.1.b Proyectado sobre 100

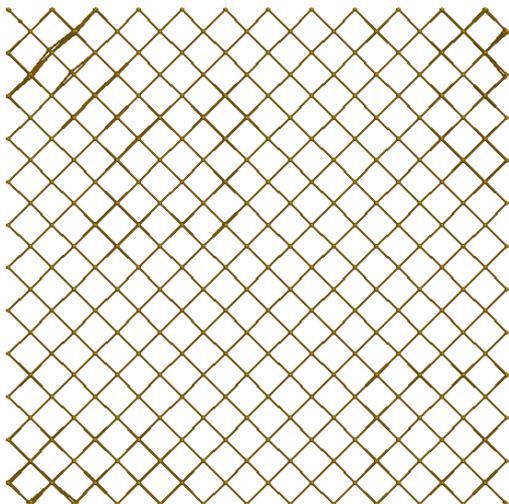


Figura 4.3.3.1.c Visto desde 2-0-0

Configuración N2:

Este es la primera configuración del segundo grupo. Su porcentaje de aparición es del 8.56% y su energía de formación es 7.6593 eV. Al igual que la anterior, esta configuración está formada por un átomo desplazado y cuatro retículos vacíos. La configuración presenta simetría C^1_1 . Veamos las imágenes:

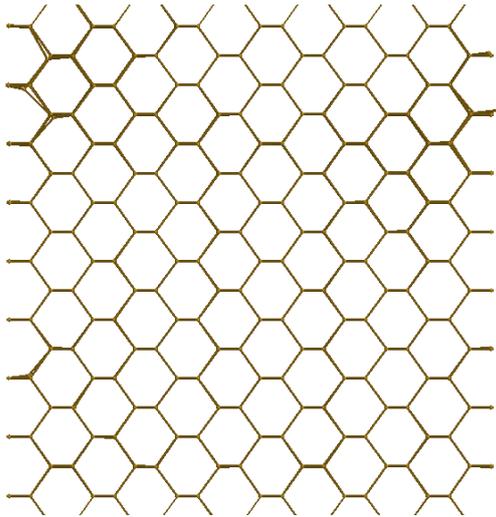


Figura 4.3.3.2.a Proyectado sobre 110

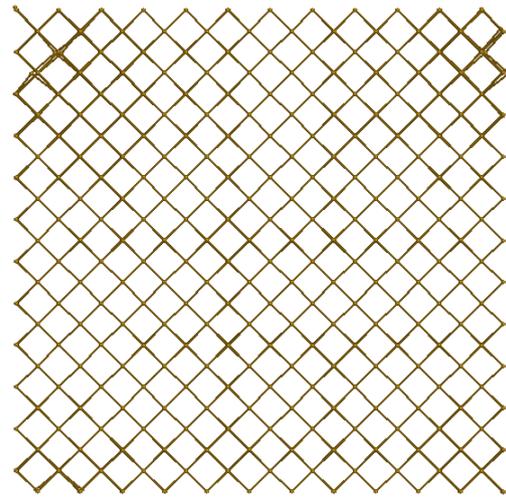


Figura 4.3.3.2.b Visto desde 1-0-0

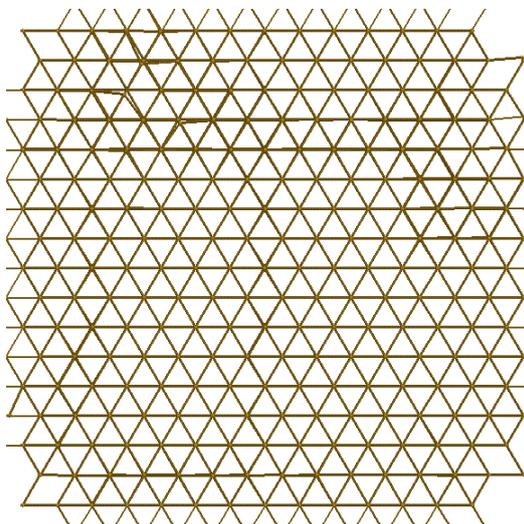


Figura 4.3.3.2.c Proyectado sobre 111

Configuración N3:

Este es la siguiente configuración del grupo 2. Presenta un porcentaje de aparición del 6.63% y una energía de formación de 7.8171 eV. Esta configuración de nuevo está formada por un átomo desplazado y cuatro retículos vacíos. La simetría de la configuración es C^1_1 . Veamos las imágenes:

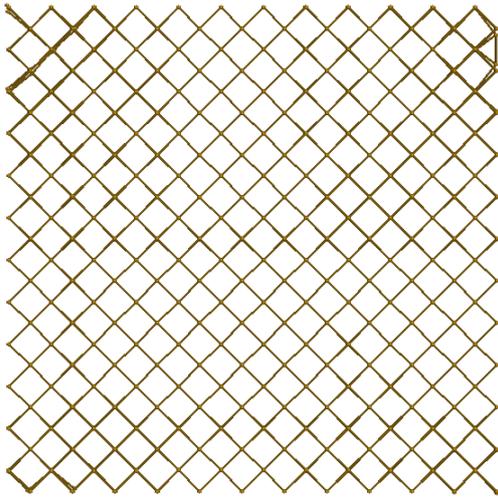


Figura 4.3.3.3.a Proyectado sobre 100

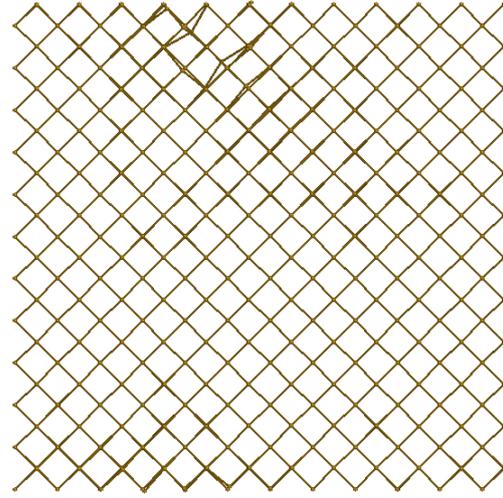


Figura 4.3.3.3.b Visto desde 1-0-90

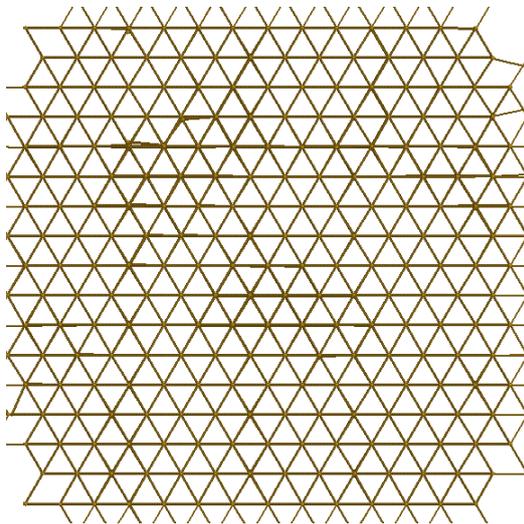


Figura 4.3.3.3.c Proyectado sobre 111

Configuración N4:

Esta configuración pertenece al segundo grupo. Su porcentaje de aparición es del 4.21% y su energía de formación es 7.6605 eV. Al igual que las anteriores, esta configuración está formada por un átomo desplazado y cuatro retículos vacíos. El grupo de defectos presenta simetría C^3_s . Veamos las imágenes:

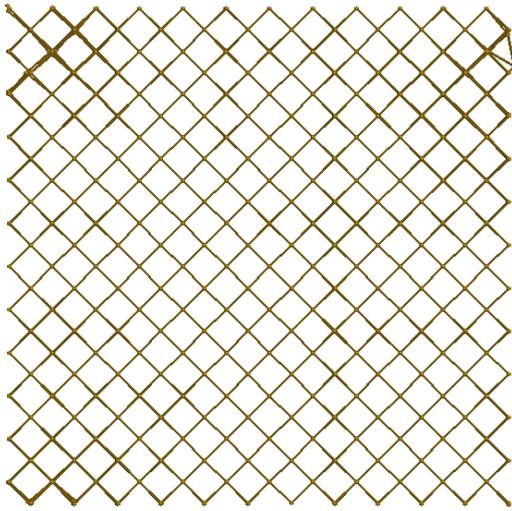


Figura 4.3.3.4.a Proyectado sobre 100

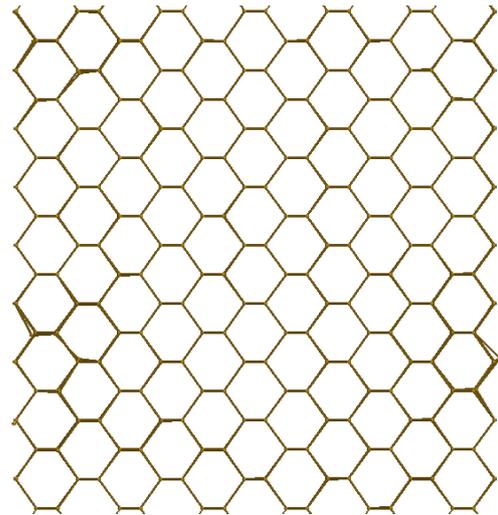


Figura 4.3.3.4.b Proyectado sobre 110

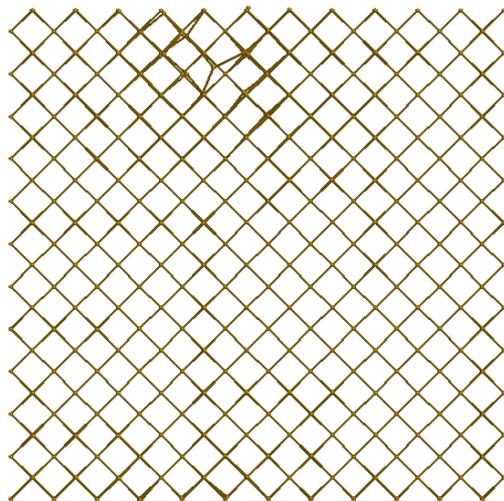


Figura 4.3.3.4.c Visto desde 1-0-90

Configuración N5:

Esta es la siguiente configuración del segundo grupo. Su porcentaje de aparición es del 1.36% y su energía de formación es 7.7060 eV. De nuevo, esta configuración presenta un átomo desplazado y cuatro retículos vacíos. La simetría de la configuración es C^3_s . Veamos la configuración:

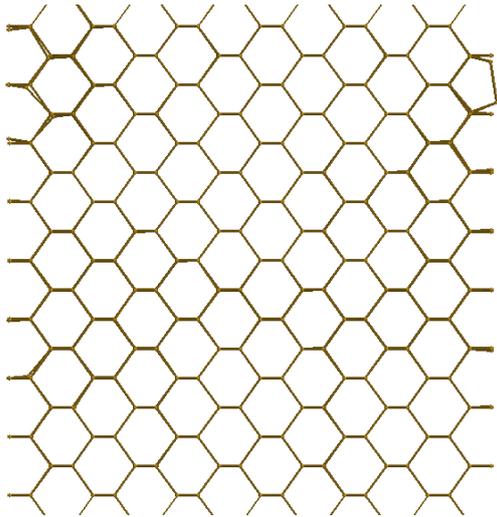


Figura 4.3.3.5.a Proyectado sobre 110

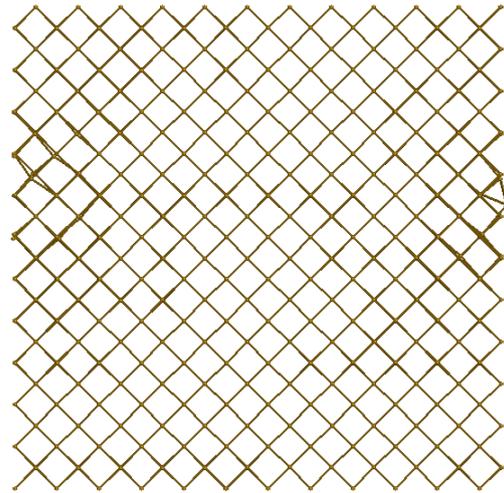


Figura 4.3.3.5.b Proyectado sobre 100

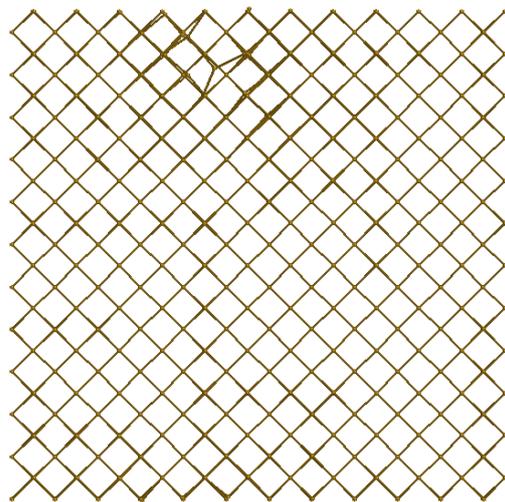


Figura 4.3.3.5.c Visto desde 1-0-90

Configuración N6:

Esta configuración pertenece al segundo grupo. Su porcentaje de aparición es del 1.20% y su energía de formación es 7.8164 eV. Al igual que la anterior, esta configuración está formada por un átomo desplazado y cuatro retículos vacíos. La configuración presenta simetría C^3_s . Veamos las imágenes:

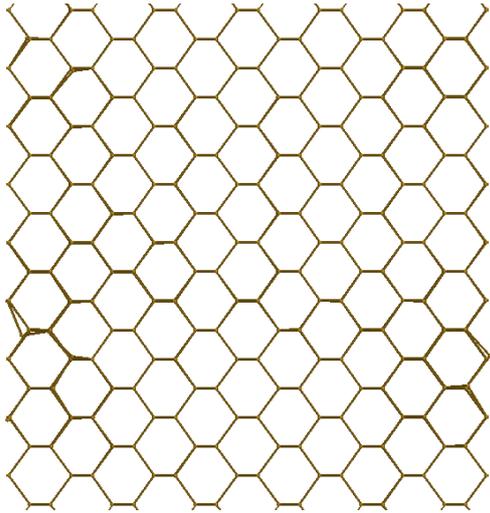


Figura 4.3.3.6.a Proyectado sobre 110

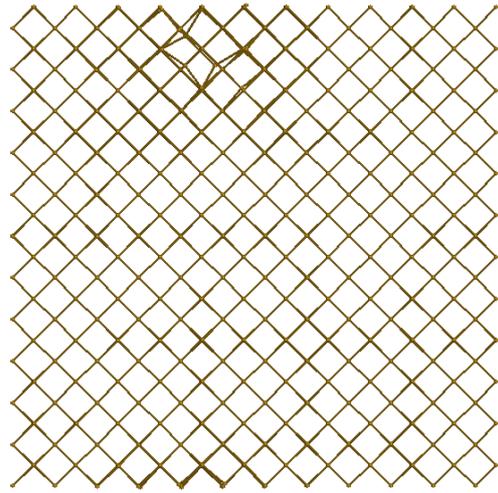


Figura 4.3.3.6.b Visto desde 1-0-90

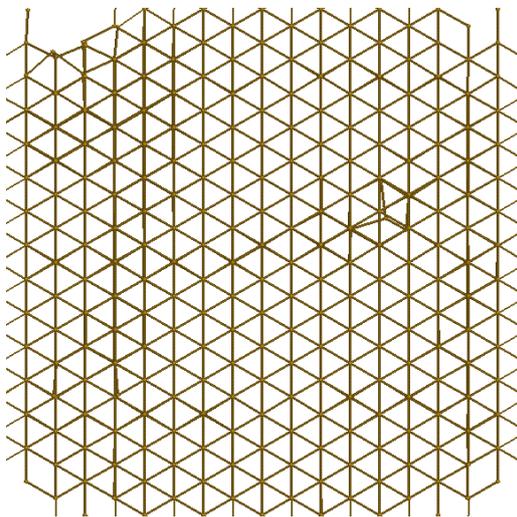


Figura 4.3.3.6.c Proyectado sobre 111

Configuración N7:

Esta configuración pertenece al segundo grupo. Su porcentaje de aparición es del 0.75% y su energía de formación es 8.8102 eV. En este caso, la configuración presenta tan solo tres retículos vacíos. La simetría del grupo de defectos es C^1_1 . Veamos las imágenes:

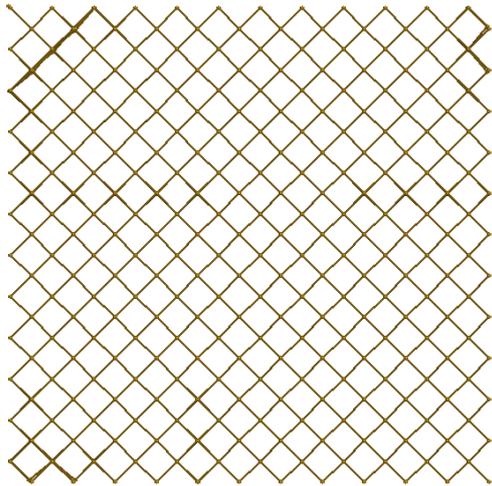


Figura 4.3.3.7.a Proyectado sobre 100

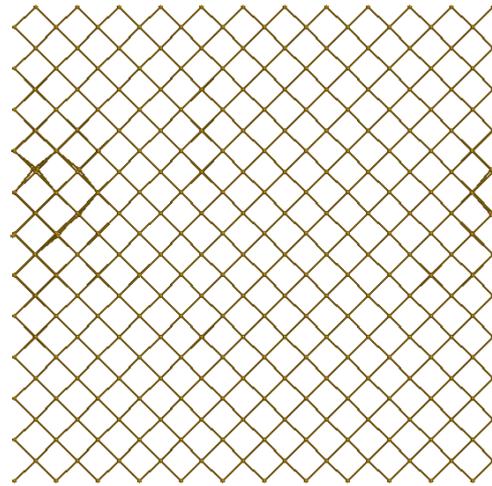


Figura 4.3.3.7.b Proyectado sobre 100

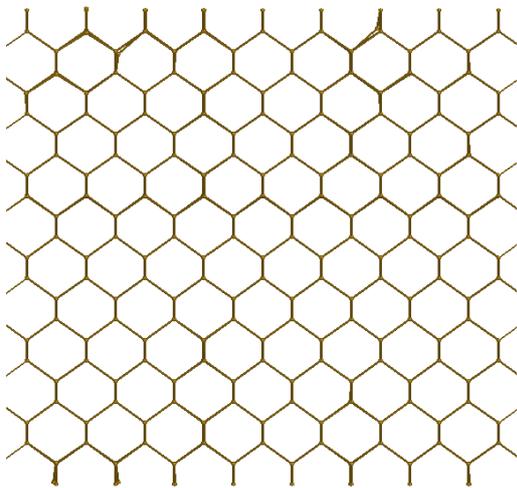


Figura 4.3.3.7.c Proyectado sobre 110

Configuración N8:

Esta es la configuración de mayor energía del segundo grupo. Su porcentaje de aparición es del 0.69% y su energía de formación es 11.2442 eV. Esta configuración presenta un átomo desplazado y cuatro retículos vacíos. La configuración presenta simetría C^{11}_2 . Veamos las imágenes:

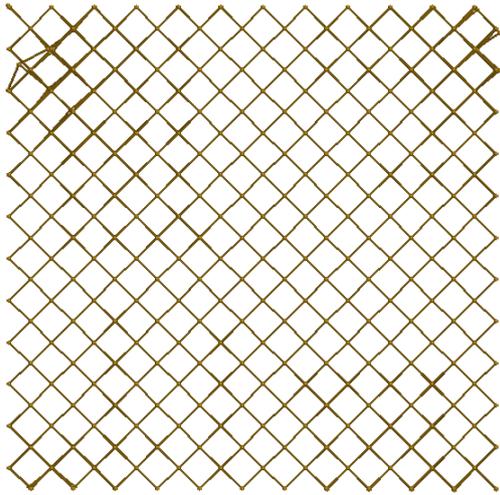


Figura 4.3.3.8.a Proyectado sobre 100

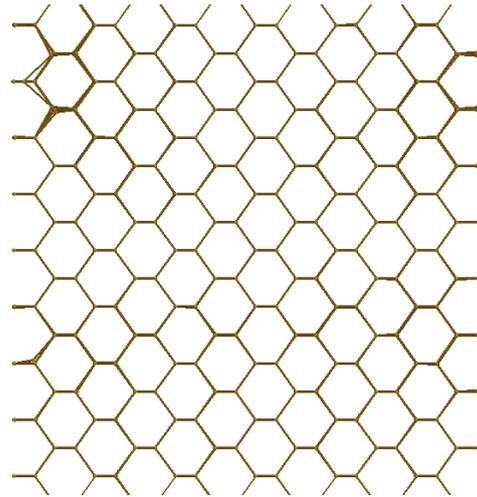


Figura 4.3.3.8.b Proyectado sobre 110

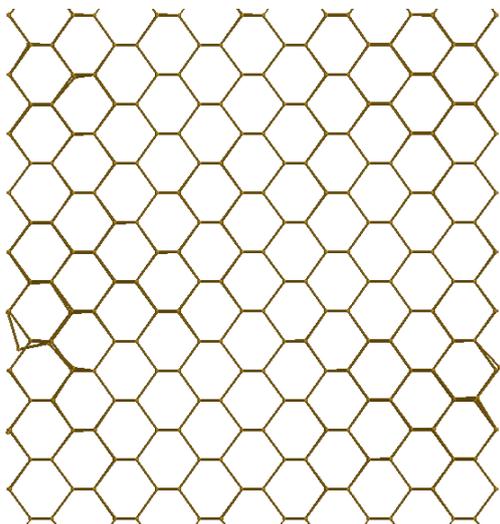


Figura 4.3.3.8.c Proyectado sobre 110

Configuración N9:

Esta es la última configuración del segundo grupo. Su porcentaje de aparición es del 0.62% y su energía de formación es 8.7503 eV. Esta configuración no presenta átomos desplazados y su simetría es C^{11}_2v . Veamos la configuración:

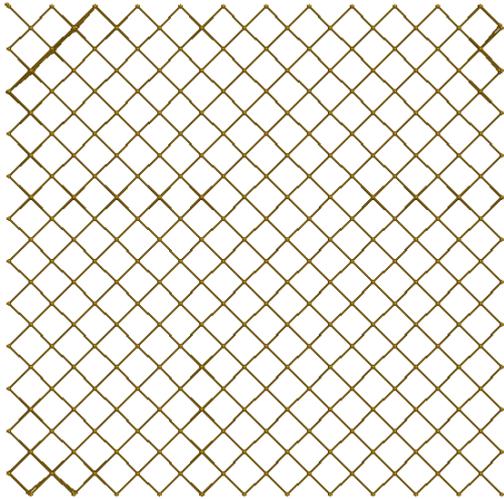


Figura 4.3.3.9.a Proyectado sobre 100

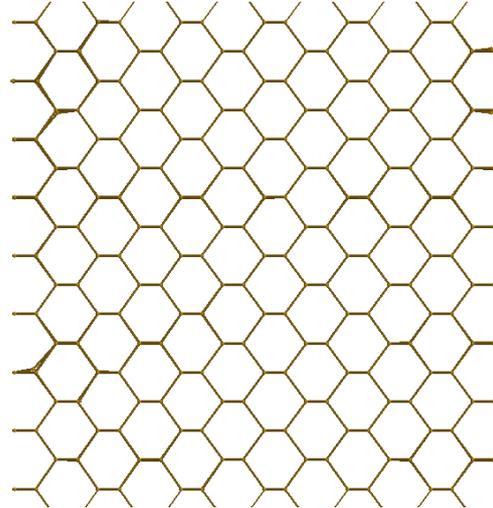


Figura 4.3.3.9.b Proyectado sobre 110

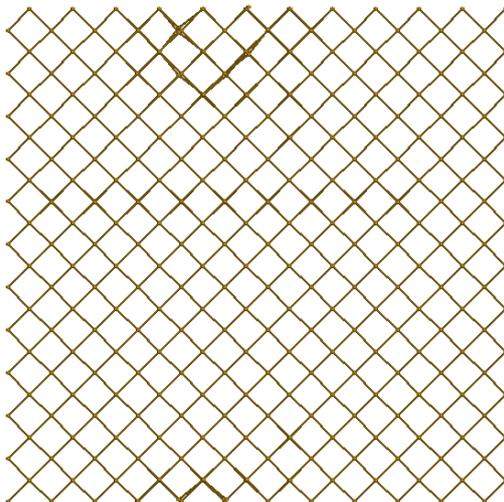


Figura 4.3.3.9.c Visto desde 1-0-90

Configuración N10:

Esta configuración es una de las tres pertenecientes al grupo 1. Su porcentaje de aparición es del 0.471% y su energía de formación es 9.9524 eV. Esta configuración carece de átomos desplazados y presenta tres retículos vacíos. Presenta simetría C^{11}_2 . Veamos las imágenes:

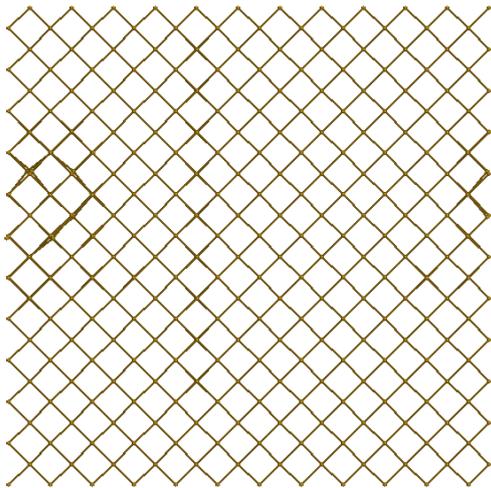


Figura 4.3.3.10.a Proyectado sobre 100

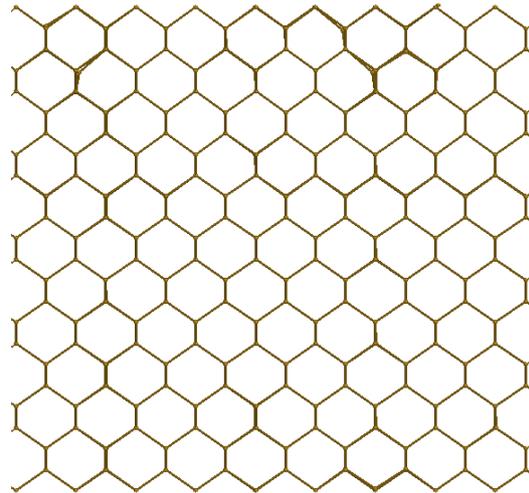


Figura 4.3.3.10.b Visto desde 1-1-35

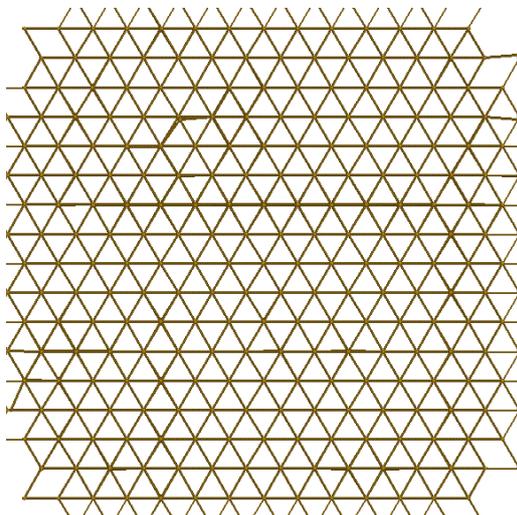


Figura 4.3.3.10.c Proyectado sobre 111

Configuración N11:

Esta es la última configuración estudiada, perteneciente al primer grupo. Su porcentaje de aparición es del 0.27% y su energía de formación es 10.3166 eV. Al igual que la anterior, esta configuración no presenta átomos desplazados. La simetría de la configuración es C^{11}_{2v} . Veamos las imágenes:

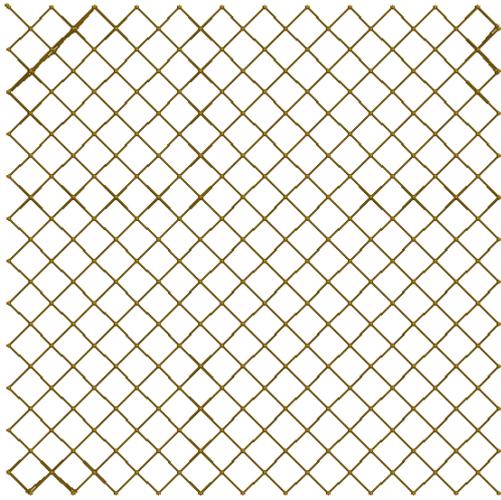


Figura 4.3.3.11.a Visto desde 2-0-0

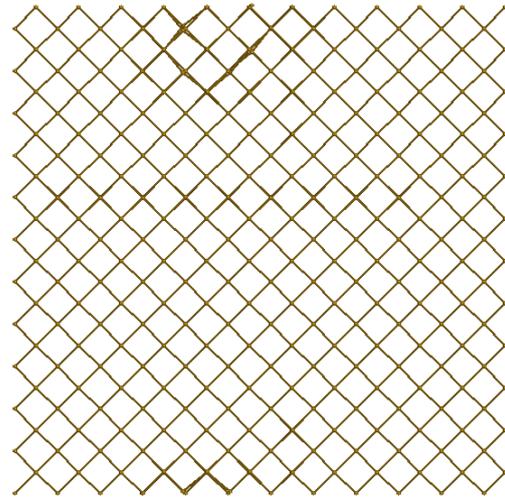


Figura 4.3.3.11.b Visto desde 1-0-90

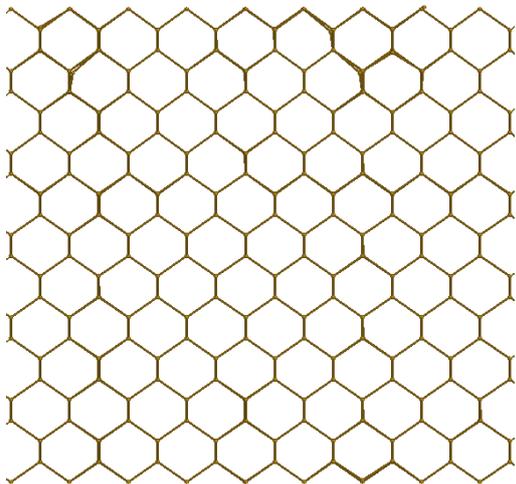


Figura 4.3.3.11.c Visto desde 1-1-35

4.3.4-

Tetravacante en cSi

V4

Contenidos:

Resultados: Vista preliminar y grupos de configuraciones

Configuraciones encontradas: Propiedades

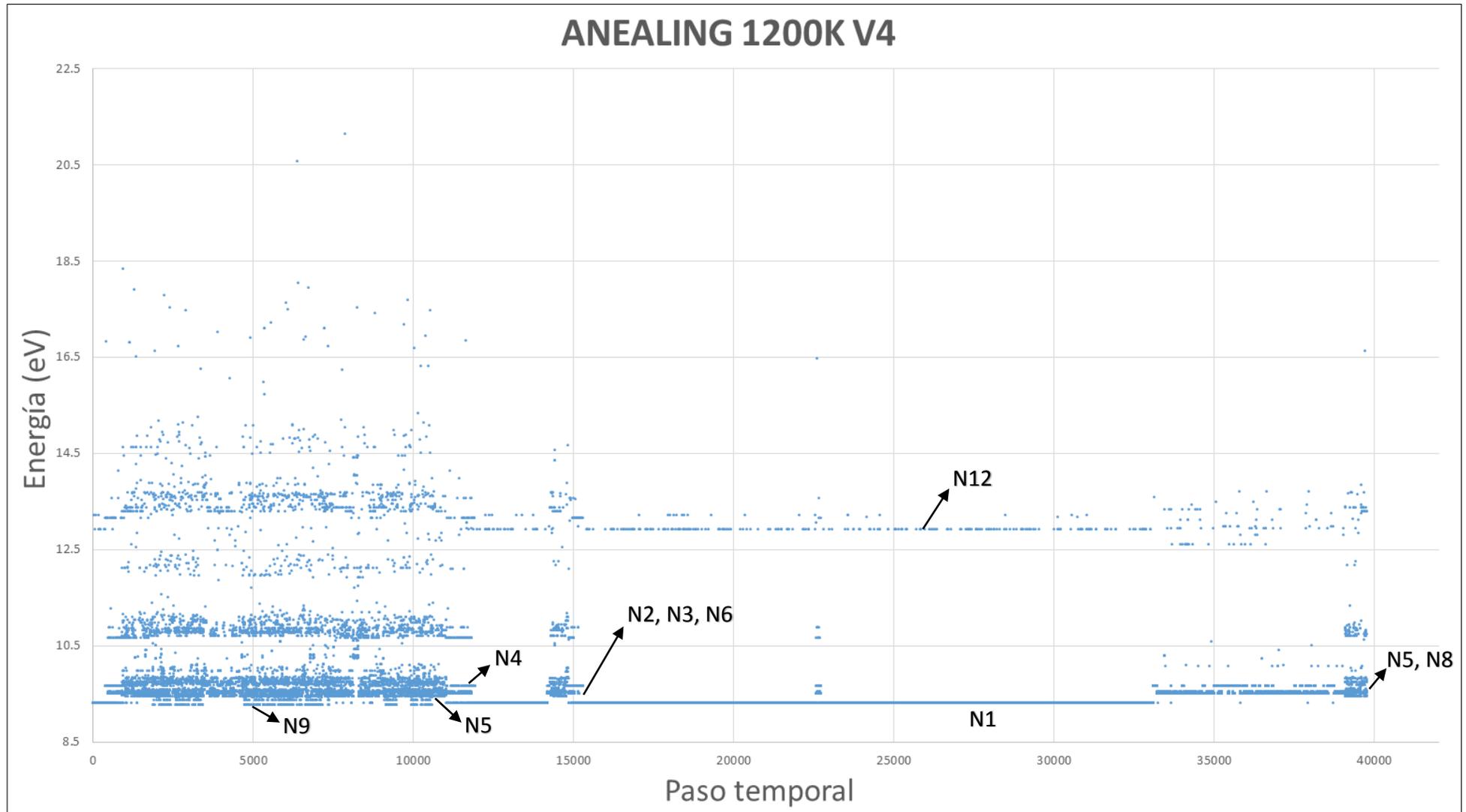


Figura 4.3.4.1 Proceso de annealing tetravacante

Resultados: Vista preliminar y grupos de configuraciones

En este caso es más difícil distinguir configuraciones y grupos con claridad. Las ordenaciones más frecuentes pueden agrupar en 3 grupos. El primero contiene el nivel más estable y una configuración adicional. Los otros dos grupos contienen otras configuraciones estables de mayor energía. En el tercer grupo los niveles energéticos no se ven con tanta claridad, y existen un gran número de configuraciones con porcentajes muy pequeños de aparición. De nuevo, estos niveles energéticos quedarán fuera del estudio.

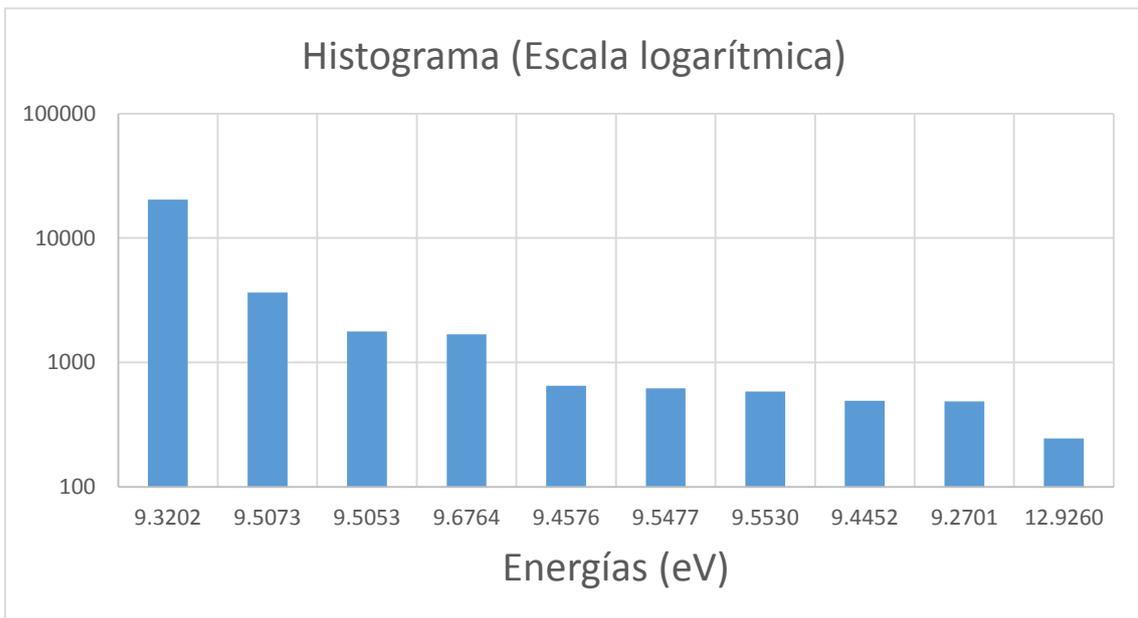


Figura 4.3.4.2 Histograma V4: Número de configuraciones

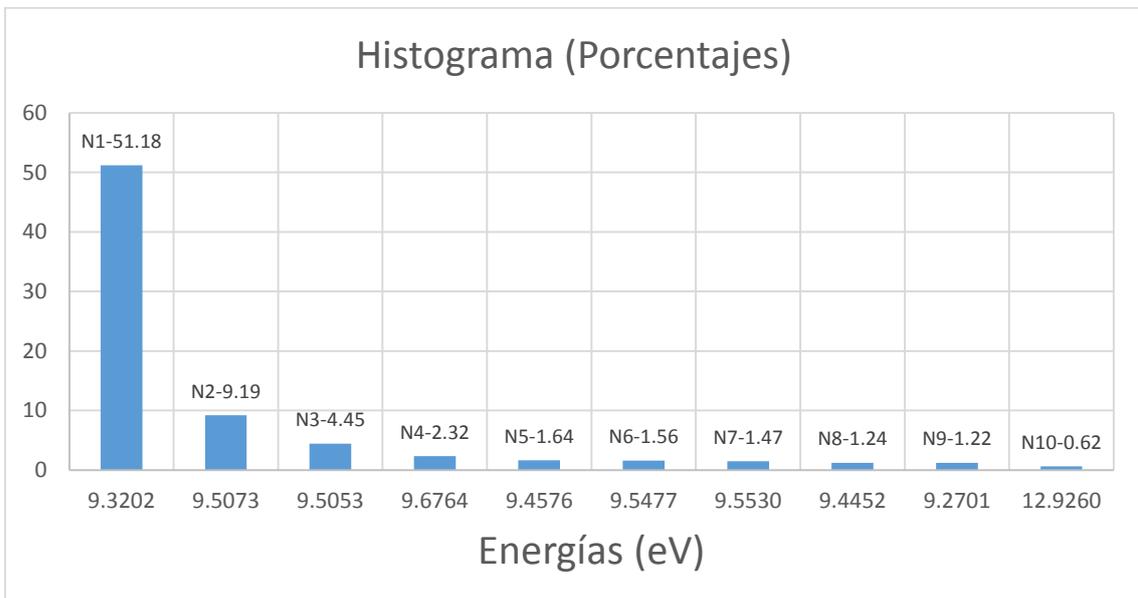


Figura 4.3.4.3 Histograma V4: Porcentaje de aparición 78

Porcentaje de aparición por grupo:

Grupo 1:

- Configuraciones N1 y N10

Config	Energía	Porcentaje
N1	9.3202	98.81
N10	12.9259	1.19

*Tabla 4.3.4.1 Configuraciones:
Grupo1-V4*

Se trata del nivel más estable y la configuración con la que se alterna.

Grupo 2:

- Configuraciones N2-N4

Config	Energía	Porcentaje
N2	9.5073	51.40
N3	9.5053	24.92
N4	9.6764	23.6808777

*Tabla 4.3.4.2 Configuraciones:
Grupo2-V4*

Este es el primer grupo de configuraciones de alta energía.

Grupo 3:

- Configuraciones N5-N9

Config	Energía	Porcentaje
N5	9.4575	22.95
N6	9.5476	21.92
N7	9.5529	20.62
N8	9.4451	17.38
N9	9.2701	17.13

*Tabla 4.3.4.3 Configuraciones:
Grupo3-V4*

Este es el segundo grupo de configuraciones de alta energía, incluye también el nivel fundamental.

Configuraciones encontradas: Propiedades

Configuración N1:

Esta primera configuración es la más estable que hemos encontrado para la tetravacante, aunque no es la de menor energía. Perteneciente al primer grupo. Su porcentaje de aparición es del 51.18% y su energía de formación es 9.3202 eV. Esta configuración la forman un átomo desplazado y cinco retículos vacíos. La simetría del grupo de defectos es C_{3v}^5 . Veamos la configuración:

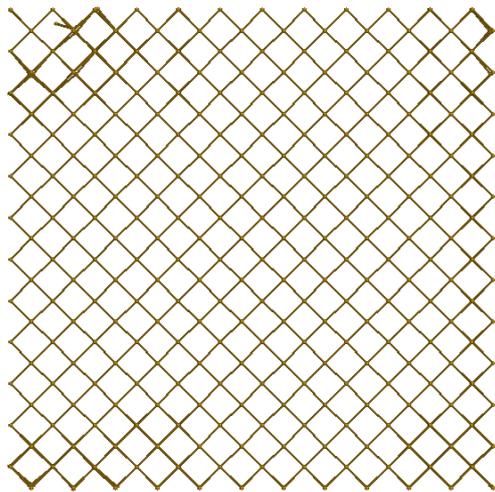


Figura 4.3.4.1.a Proyectado sobre 100

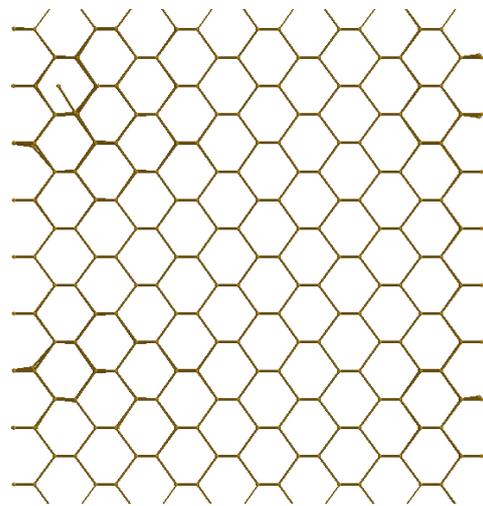


Figura 4.3.4.1.b Proyectado sobre 110

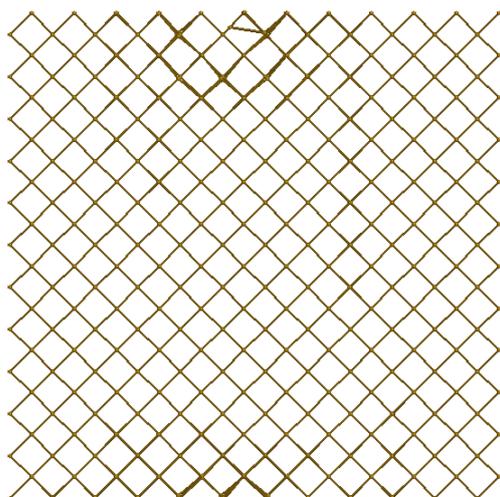


Figura 4.3.4.1.c Visto desde 1-0-90

Configuración N2:

Esta es la primera configuración del grupo 2. Su porcentaje de aparición es del 9.19% y su energía de formación es 9.5073 eV. Esta configuración presenta un átomo desplazado y cinco retículos vacíos. La simetría de la configuración es C^3_s . Veamos las imágenes:

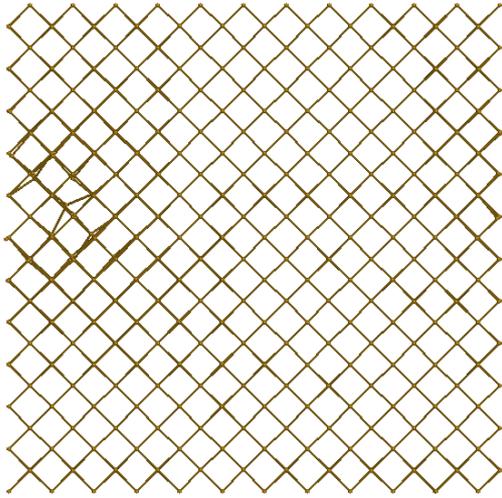


Figura 4.3.4.2.a Proyectado sobre 100

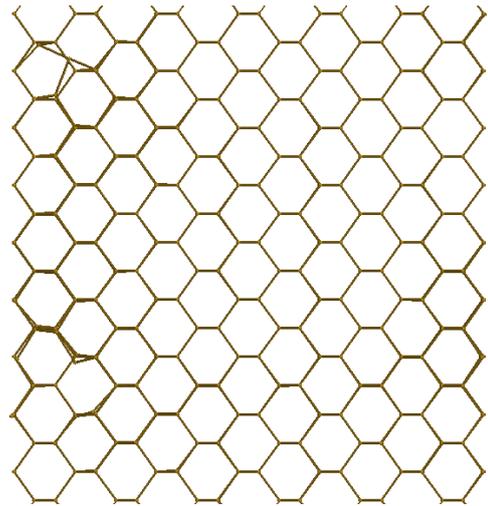


Figura 4.3.4.2.b Proyectado sobre 110

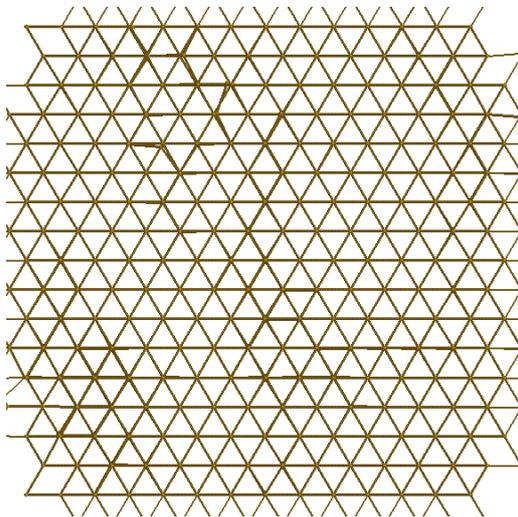


Figura 4.3.4.2.c Proyectado sobre 111

Configuración N3:

Esta configuración perteneciente también al segundo grupo. Su porcentaje de aparición es del 4.45% y su energía de formación es 9.5053 eV. De nuevo, la configuración presenta un átomo desplazado y cinco retículos vacíos. El conjunto presenta simetría C^1_1 . Veamos la configuración:

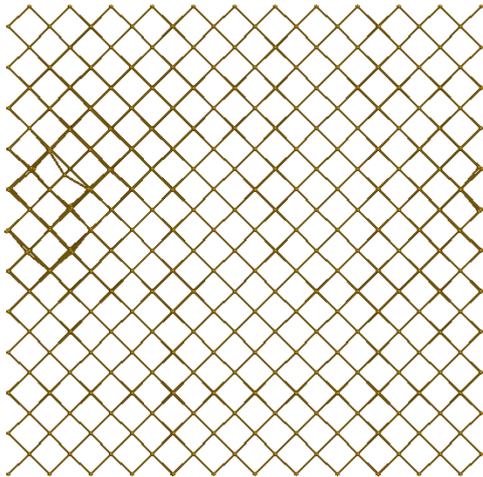


Figura 4.3.4.3.a Proyectado sobre 100

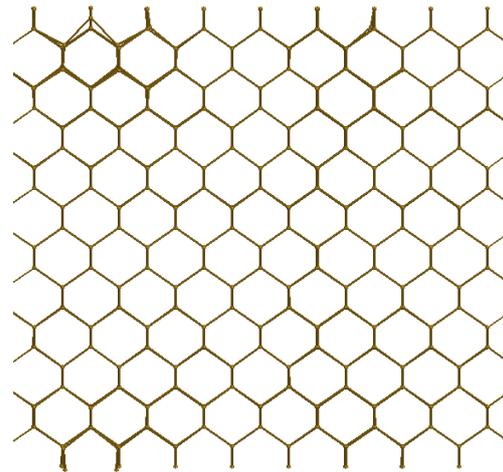


Figura 4.3.4.3.b Proyectado sobre 110

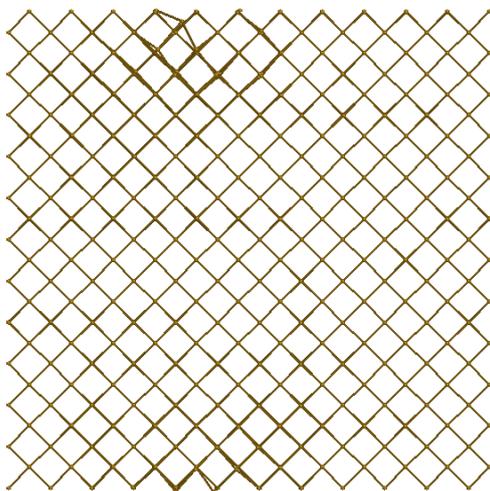


Figura 4.3.4.3.c Visto desde 1-0-90

Configuración N4:

Esta configuración es la última del segundo grupo. Su porcentaje de aparición es del 2.32% y su energía de formación es 9.6764 eV. Esta configuración no presenta átomos desplazados y su simetría es C^3_5 . Veamos configuración:

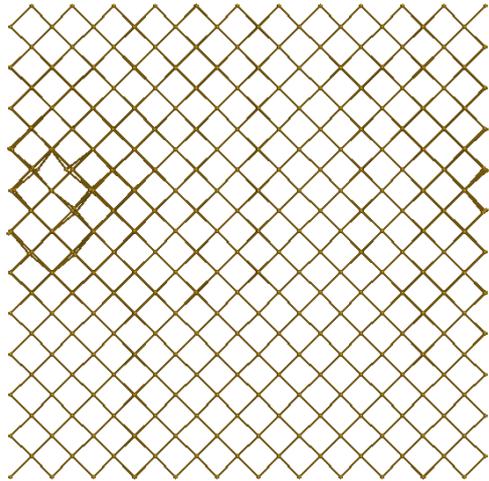


Figura 4.3.4.4.a Proyectado sobre 100

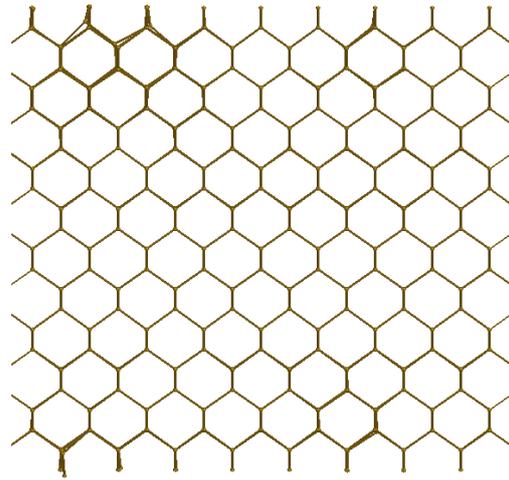


Figura 4.3.4.4.b Proyectado sobre 110

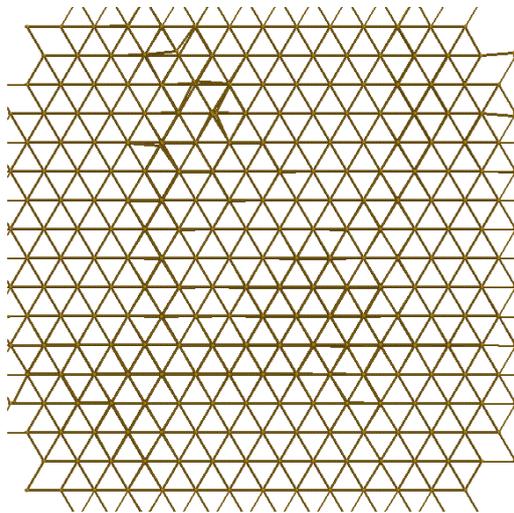


Figura 4.3.4.4.c Proyectado sobre 111

Configuración N5:

Esta es la primera configuración del tercer grupo. Su porcentaje de aparición es del 1.64% y su energía de formación es 9.4576 eV. Esta configuración no presenta átomos desplazados y su simetría es también C^3_s . Veamos las imágenes:

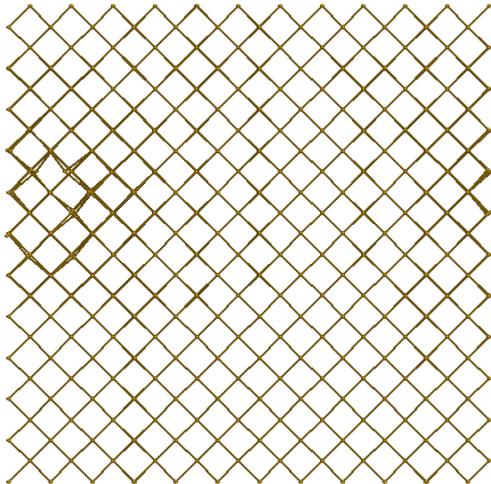


Figura 4.3.4.5.a Proyectado sobre 100

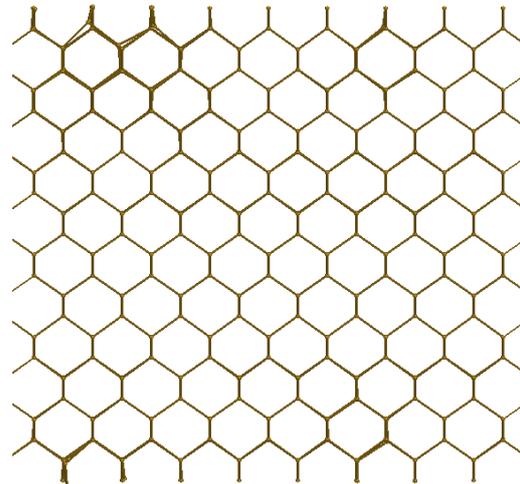


Figura 4.3.4.5.b Proyectado sobre 110

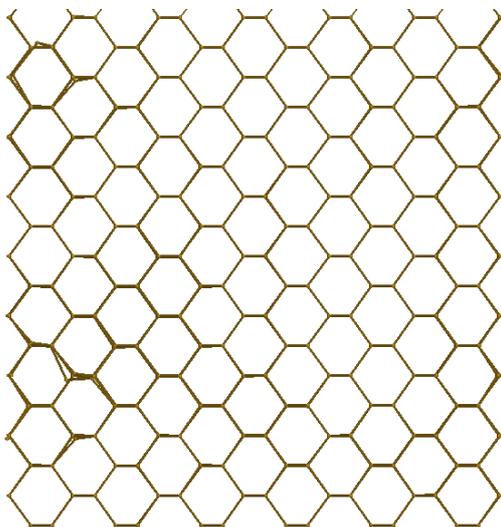


Figura 4.3.4.5.c Proyectado sobre 110

Configuración N6:

Esta es la siguiente configuración del tercer grupo. Su porcentaje de aparición es del 1.56% y su energía de formación es 9.5477 eV. Esta configuración está formada por dos átomos desplazados y seis retículos vacíos. Presenta simetría C^1_1 . Veamos las imágenes:

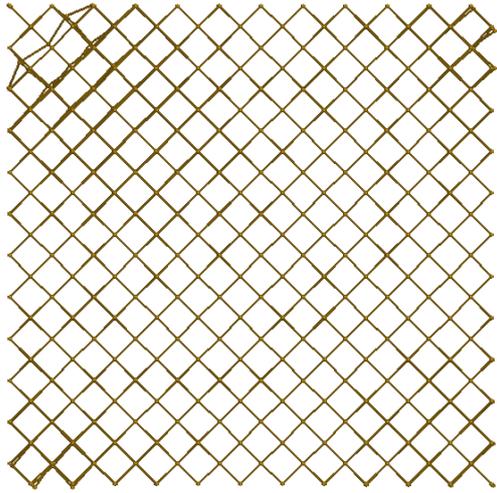


Figura 4.3.4.6.a Proyectado sobre 100

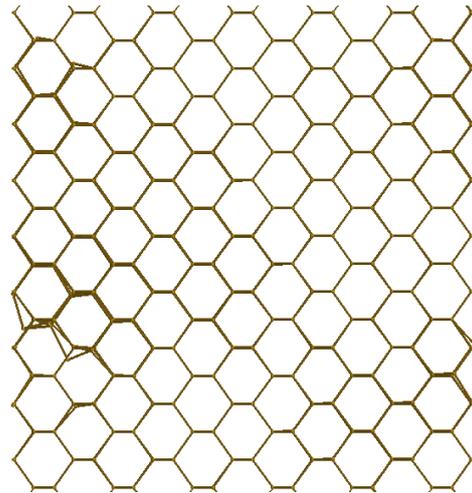


Figura 4.3.4.6.b Proyectado sobre 110

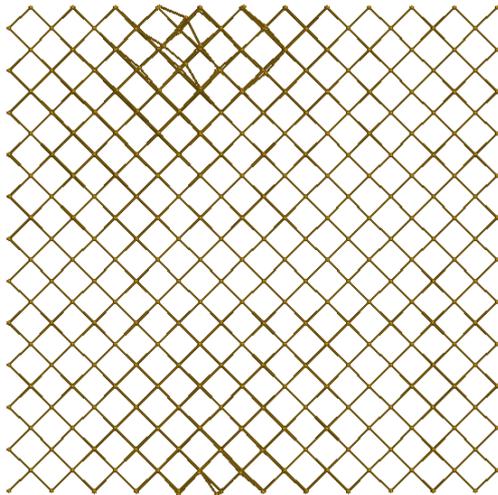


Figura 4.3.4.6.c Visto desde 1-0-90

Configuración N7:

La siguiente configuración también pertenece al tercer grupo. Su porcentaje de aparición es del 1.47% y su energía de formación es 9.5530 eV. La configuración presenta un átomo desplazado y cinco retículos vacíos. La simetría de la configuración es C^1_1 . Veamos las imágenes:

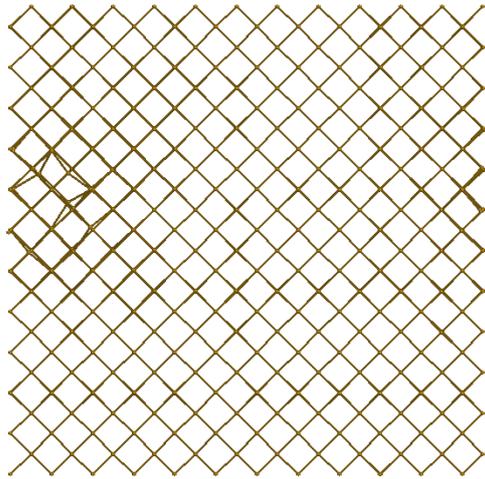


Figura 4.3.4.7.a Proyectado sobre 100

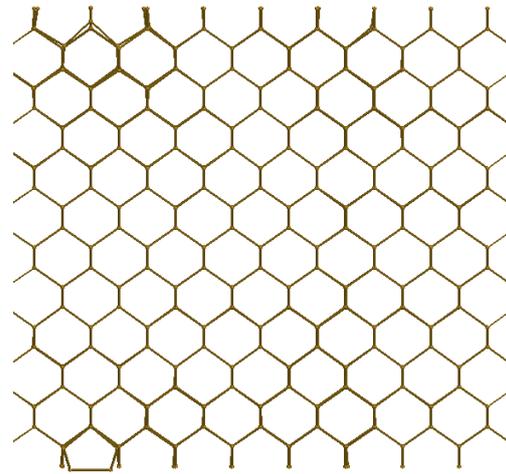


Figura 4.3.4.7.b Proyectado sobre 110

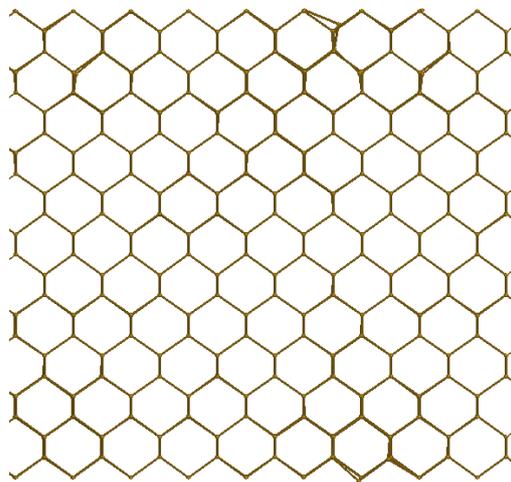


Figura 4.3.4.7.c Visto desde 1-1-35

Configuración N8:

Esta configuración pertenece al tercer grupo. Su porcentaje de aparición es del 1.24% y su energía de formación es 9.4452 eV. Esta configuración la forman dos átomos desplazados y seis retículos vacíos. El conjunto presenta simetría C^3_s . Veamos configuración:

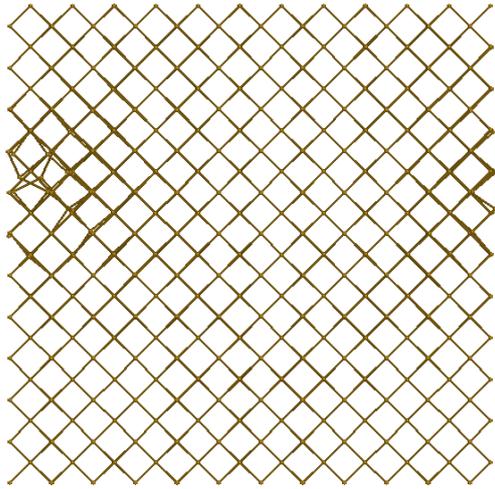


Figura 4.3.4.8.a Proyectado sobre 100

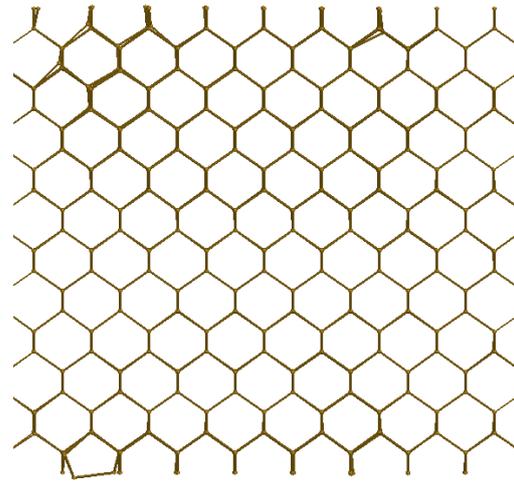


Figura 4.3.4.8.b Proyectado sobre 110

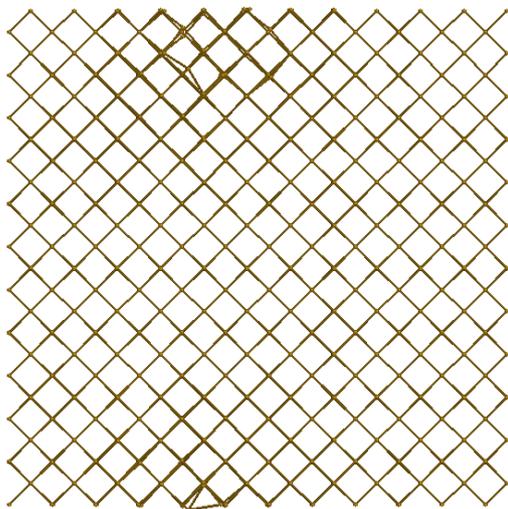


Figura 4.3.4.8.c Visto desde 1-0-90

Configuración N9:

Esta es la última configuración del tercer grupo. Resulta también ser la configuración estable de menor energía encontrada en la tetravacante. Su porcentaje de aparición es del 1.22% y su energía de formación es 9.2701 eV. Esta configuración está formada por tres átomos desplazados y siete retículos vacíos. La simetría del grupo de defectos es C^1_1 . Veamos configuración:

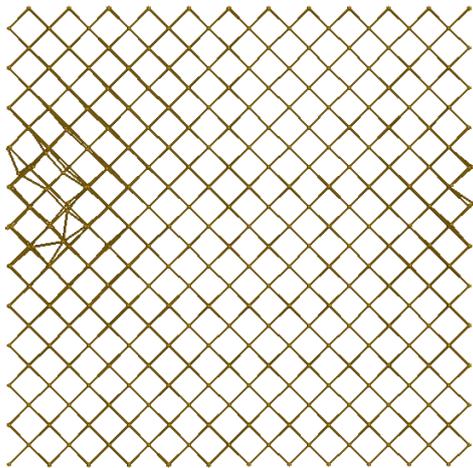


Figura 4.3.4.9.a Proyectado sobre 100

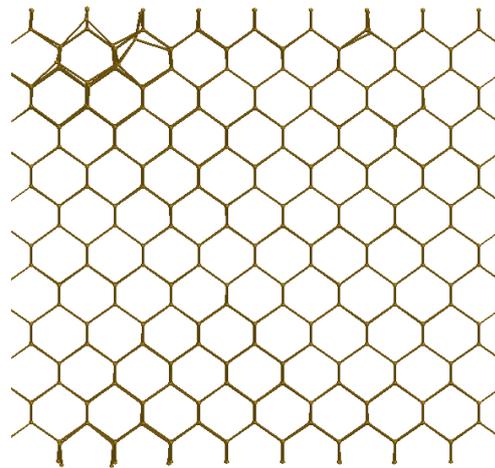


Figura 4.3.4.9.b Proyectado sobre 110

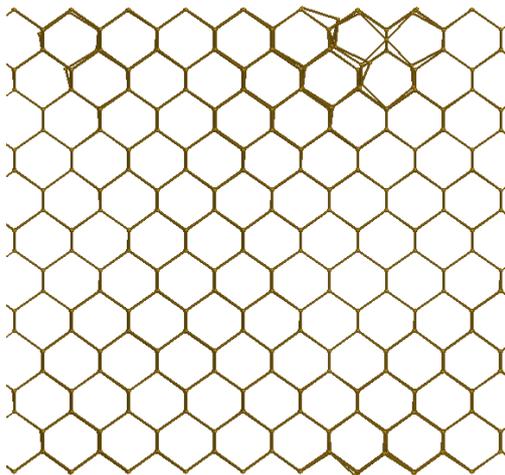


Figura 4.3.4.9.c Visto desde 1-1-35

Configuración N10:

Esta es la segunda configuración del primer grupo. Su porcentaje de aparición es del 0.62% y su energía de formación es 12.9260 eV. La configuración presenta un átomo desplazado y cinco retículos vacíos. Veamos las imágenes:

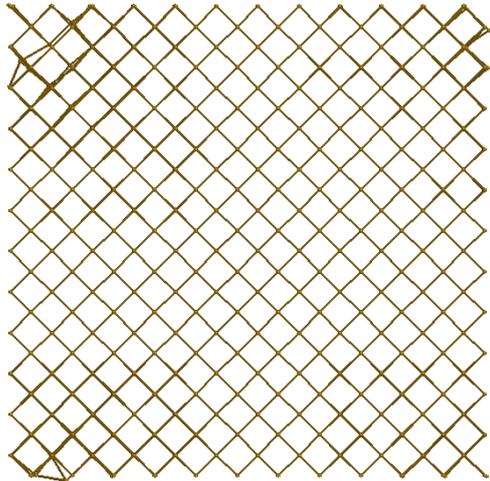


Figura 4.3.4.10.a Proyectado sobre 100

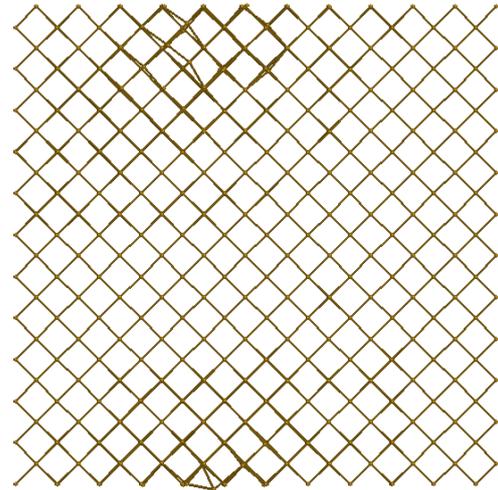


Figura 4.3.4.10.b Visto desde 1-0-90

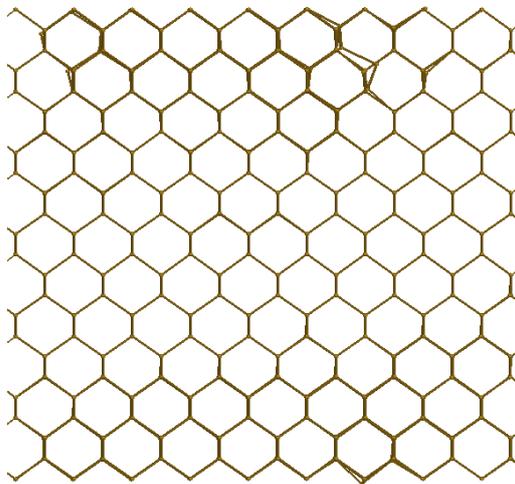


Figura 4.3.4.10.c Visto desde 1-1-35

4.3.5-

Pentavacante en cSi

V5

Contenidos:

Resultados: Vista preliminar y grupos de configuraciones

Configuraciones encontradas: Propiedades

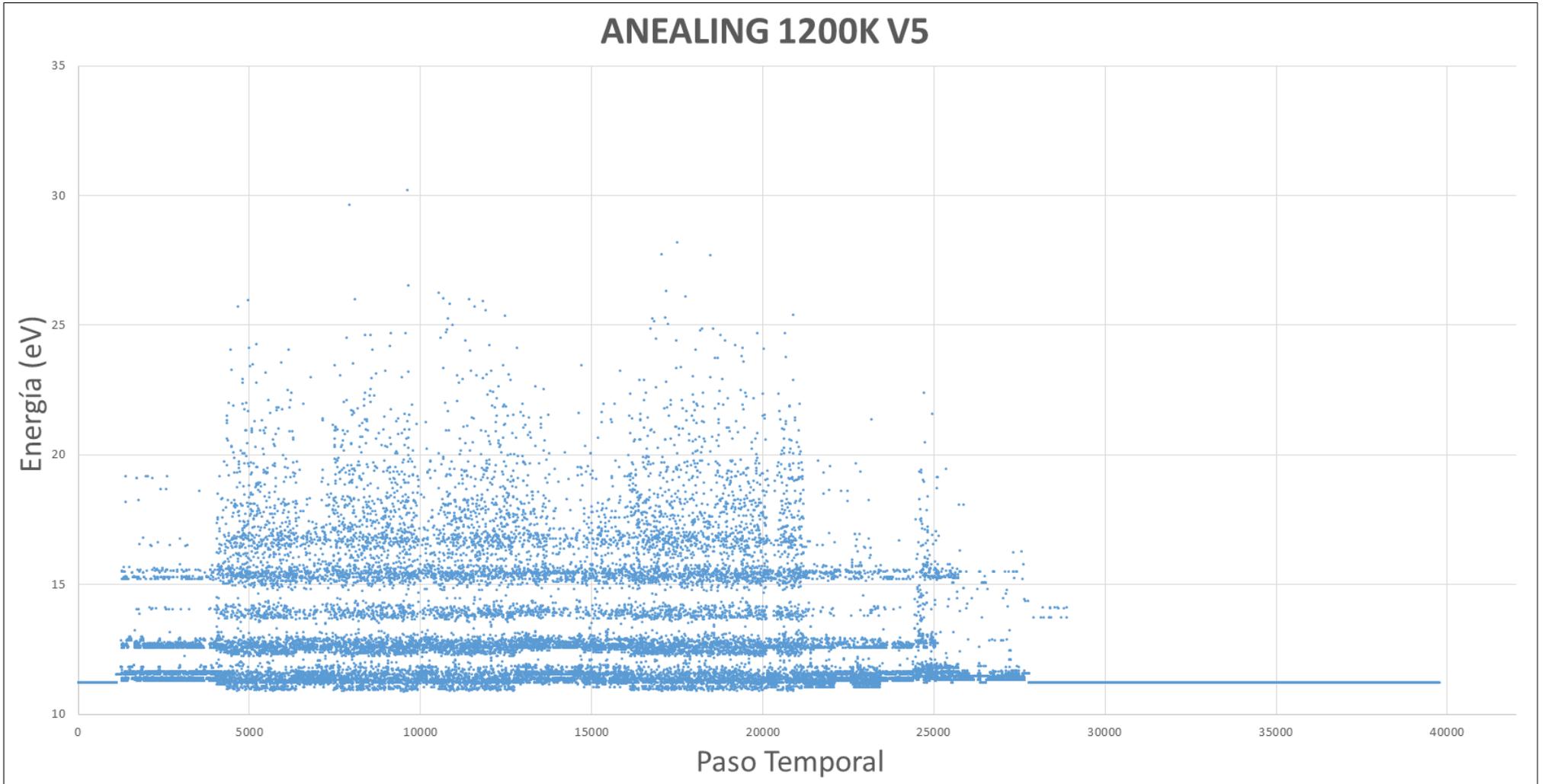


Figura 4.3.5.1 Proceso de annealing pentavacante

Resultados: Vista preliminar y grupos de configuraciones

En este caso es más difícil encontrar grupos de configuraciones. Existen una gran cantidad de franjas de energía que incluyen niveles energéticos próximos entre sí pero definitivamente diferentes. En este caso centraremos nuestro estudio en la configuración más estable (que en este caso no presenta configuraciones alternas) y las configuraciones que forman la franja de menor energía ya que estas últimas son las que presentan un porcentaje de aparición mayor y una estructura en niveles energéticos más definida.

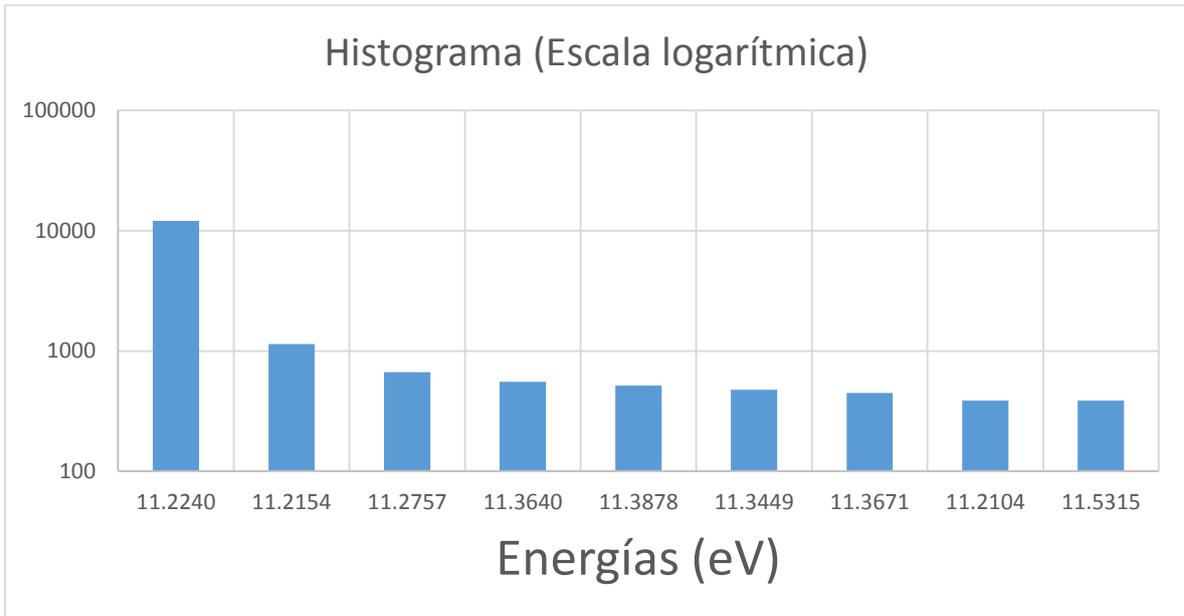


Figura 4.3.5.2 Histograma V5: Número de configuraciones

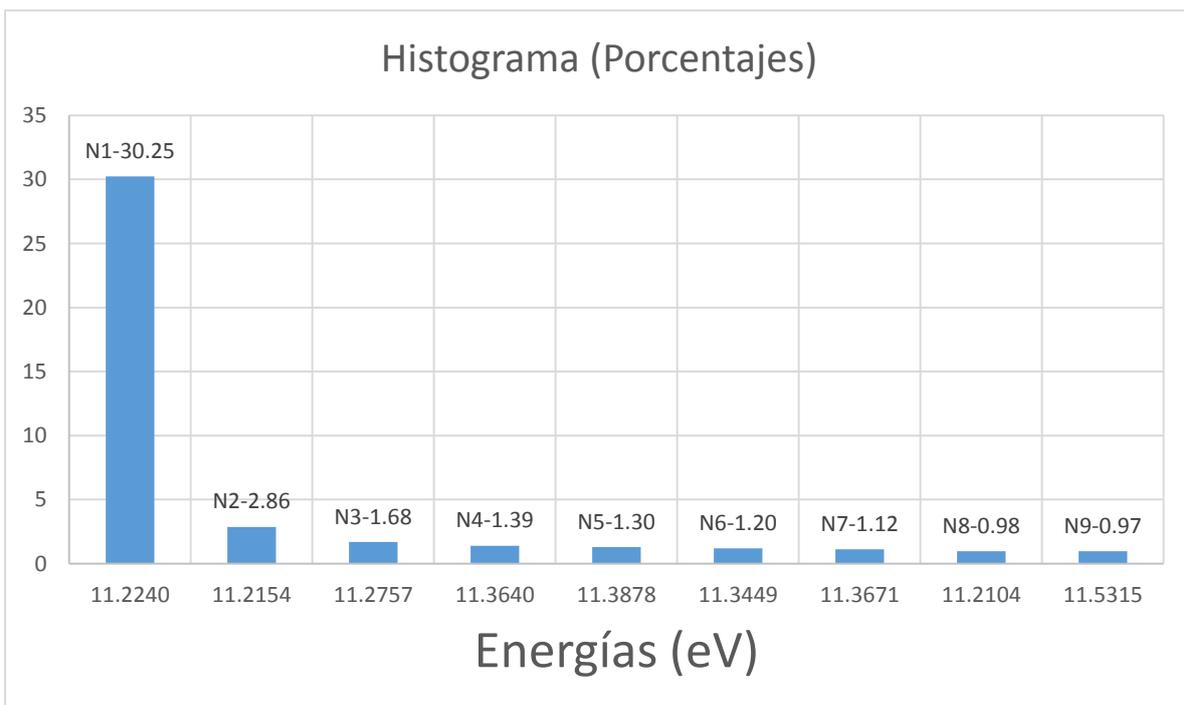


Figura 4.3.5.3 Histograma V5: Porcentaje de aparición

Configuraciones encontradas: Propiedades

Configuración N1:

Esta es la configuración más estable encontrada para la pentavacante. Su porcentaje de aparición es del 30.25% y su energía de formación es 11.2240 eV. La configuración presenta un átomo desplazado y seis retículos vacíos. La simetría del conjunto es C^1_1 . Veamos las imágenes:

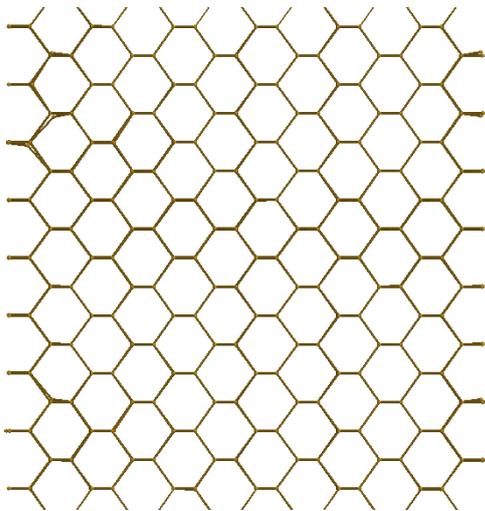


Figura 4.3.5.1.a Proyectado sobre 110

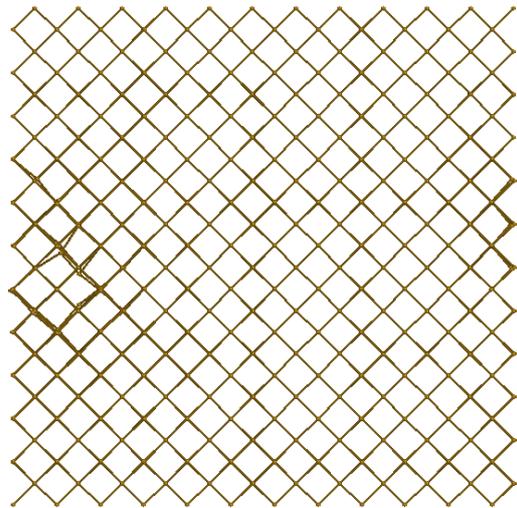


Figura 4.3.5.1.b Visto desde 1-0-90

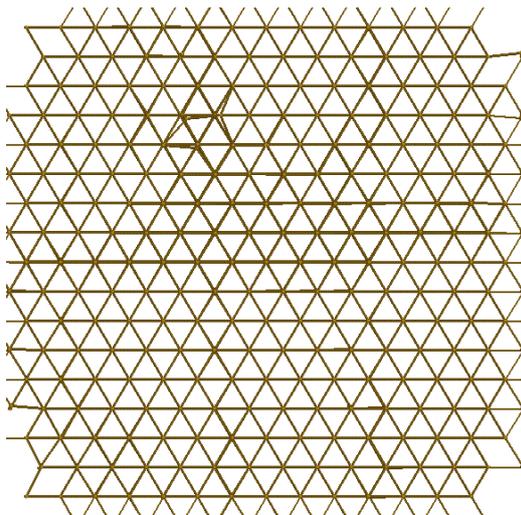


Figura 4.3.5.1.c Proyectado sobre 111

Configuración N2:

La siguiente es una de las dos configuraciones que presentan una energía por debajo de la del nivel más estable. Su porcentaje de aparición es del 2.86% y su energía de formación es 11.2154 eV. La configuración no presenta átomos desplazados y su simetría es C^3_s . Veamos las imágenes:

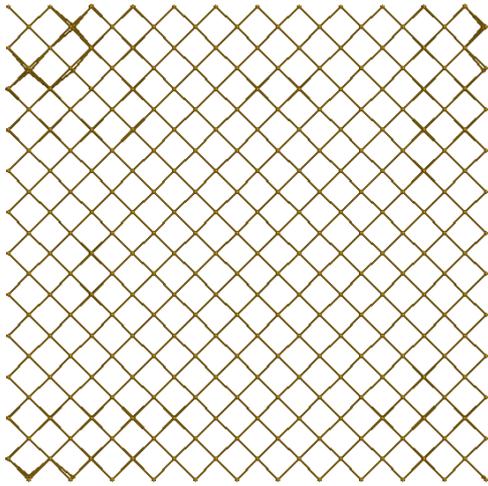


Figura 4.3.5.2.a Proyectado sobre 100

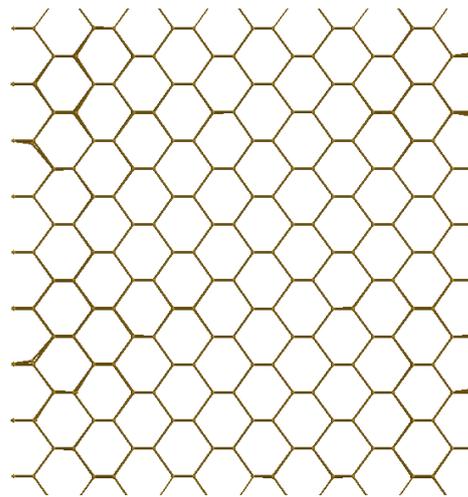


Figura 4.3.5.2.b Proyectado sobre 110

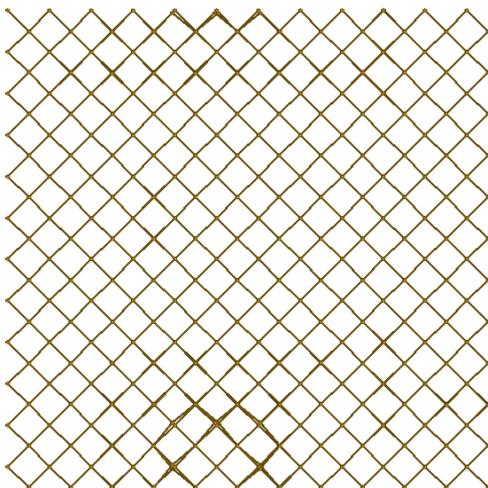


Figura 4.3.5.2.c Visto desde 1-0-90

Configuración N3:

La siguiente configuración pertenece a la primera franja. Su porcentaje de aparición es del 1.68% y su energía de formación es 11.2757 eV. La configuración está formada por un átomo desplazado y seis retículos vacíos. Esta configuración presenta una simetría T^1_d . Veamos las imágenes:

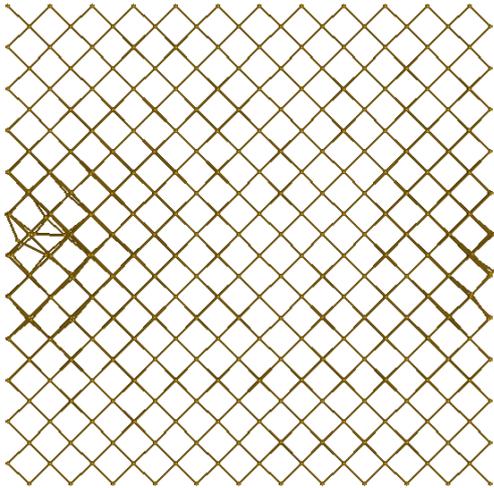


Figura 4.3.5.3.a Proyectado sobre 100

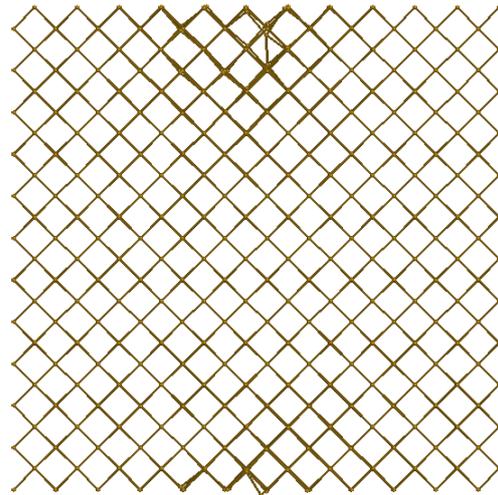


Figura 4.3.5.3.b Visto desde 1-0-90

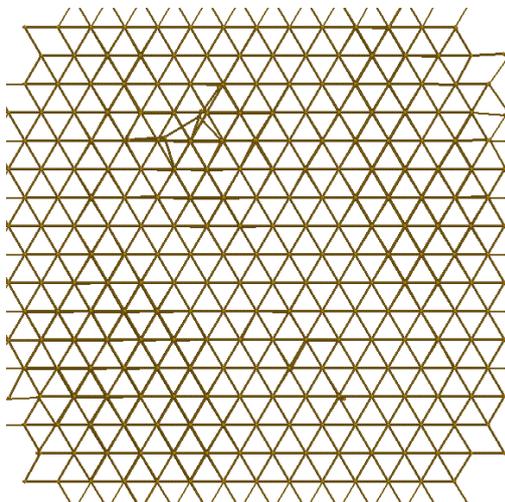


Figura 4.3.5.3.c Proyectado sobre 111

Configuración N4:

Esta configuración pertenece a la primera franja de energía. Su porcentaje de aparición es del 1.39% y su energía de formación es 11.3640 eV. La configuración presenta dos átomos desplazados y siete retículos vacíos. El conjunto presenta una simetría C^1_1 . Veamos las imágenes:

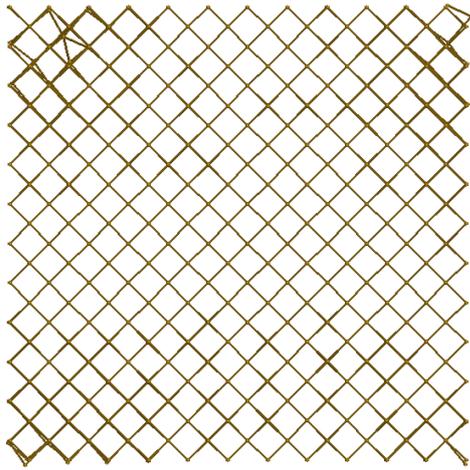


Figura 4.3.5.4.a Proyectado sobre 100

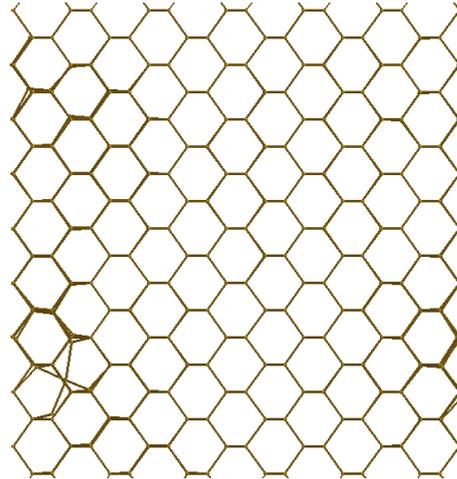


Figura 4.3.5.4.b Proyectado sobre 110

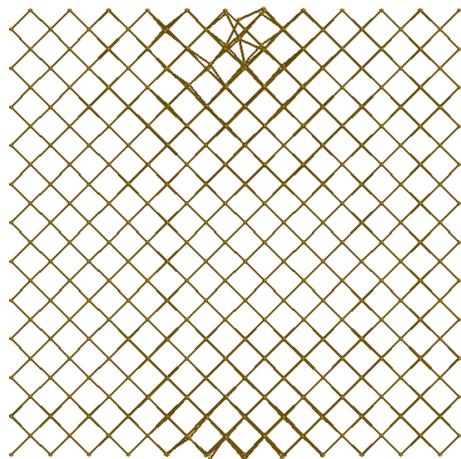


Figura 4.3.5.4.c Visto desde 1-0-90

Configuración N5:

Esta configuración pertenece también a la primera franja. Su porcentaje de aparición es del 1.30% y su energía de formación es 11.3878 eV. La configuración está formada por un átomo desplazado y seis retículos vacíos. La simetría de la configuración es C^1_1 . Veamos las imágenes:

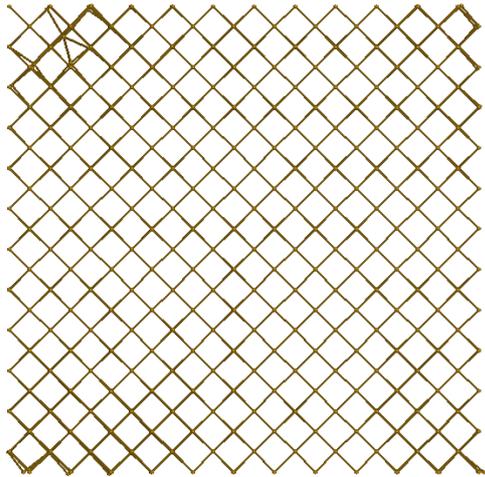


Figura 4.3.5.5.a Proyectado sobre 100

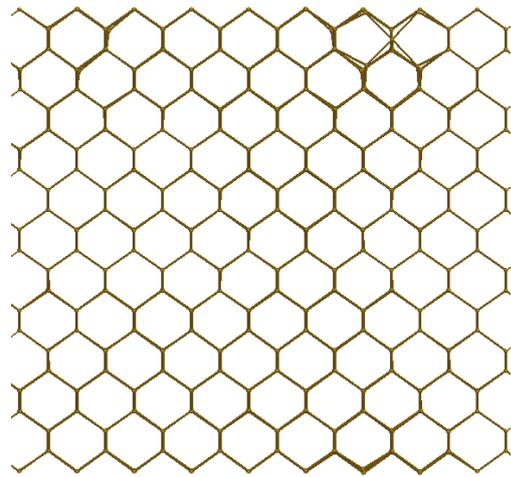


Figura 4.3.5.5.b Visto desde 1-1-35

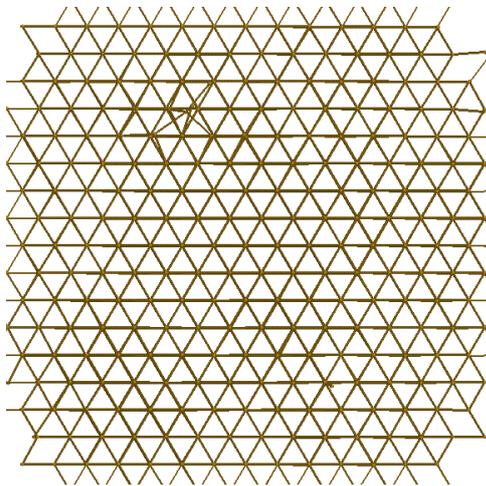


Figura 4.3.5.5.c Proyectado sobre 111

Configuración N6:

Esta configuración pertenece a la primera franja de energía. Su porcentaje de aparición es del 1.20% y su energía de formación es 11.3449 eV. La configuración la forman 2 átomos desplazados y siete retículos vacíos. La simetría del grupo de defectos es C_1^1 .
Veamos las imágenes:

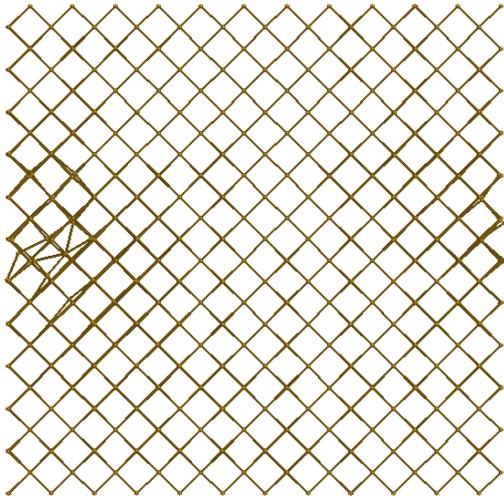


Figura 4.3.5.6.a Proyectado sobre 100

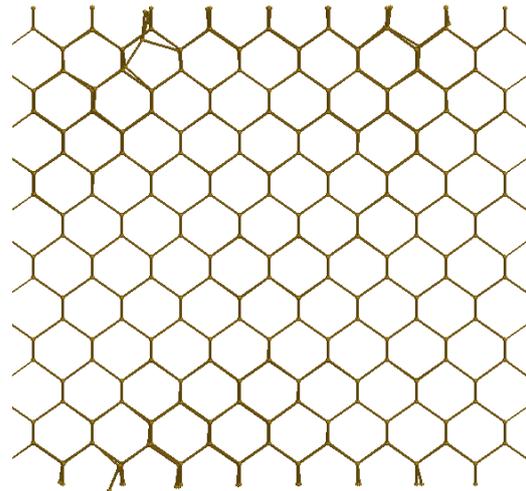


Figura 4.3.5.6.b Proyectado sobre 110

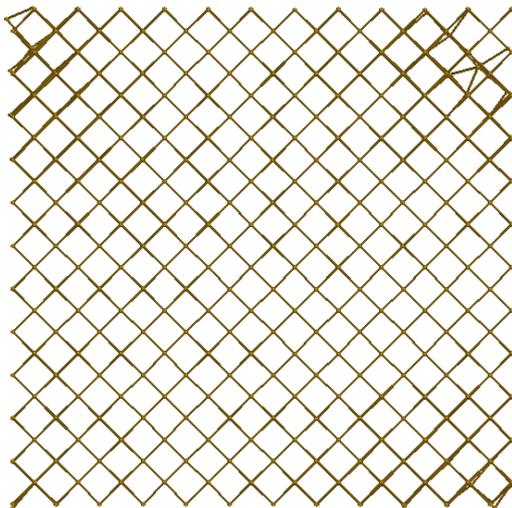


Figura 4.3.5.6.c Visto desde 2-0-90

Configuración N7:

Esta configuración pertenece a la primera franja de energía. Su porcentaje de aparición es del 1.12% y su energía de formación es 11.3671 eV. Al igual que la configuración anterior, presenta 2 átomos desplazados y siete retículos vacíos. La simetría de esta configuración es C^1_1 . Veamos las imágenes:

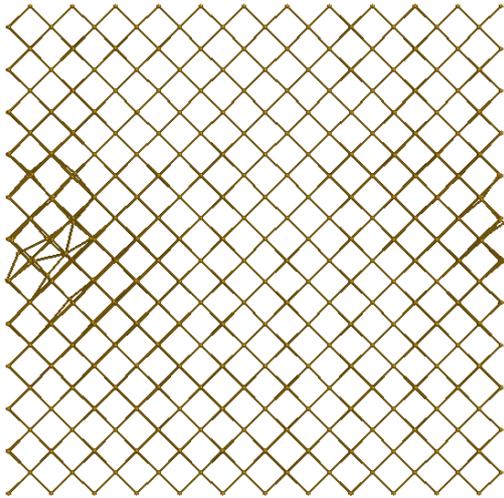


Figura 4.3.5.7.a Proyectado sobre 100

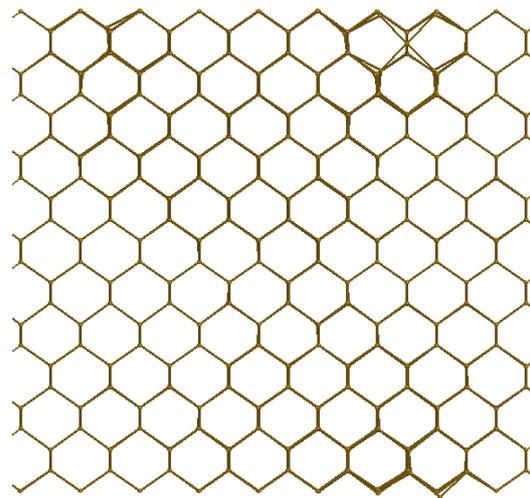


Figura 4.3.5.7.b Visto desde 1-1-35

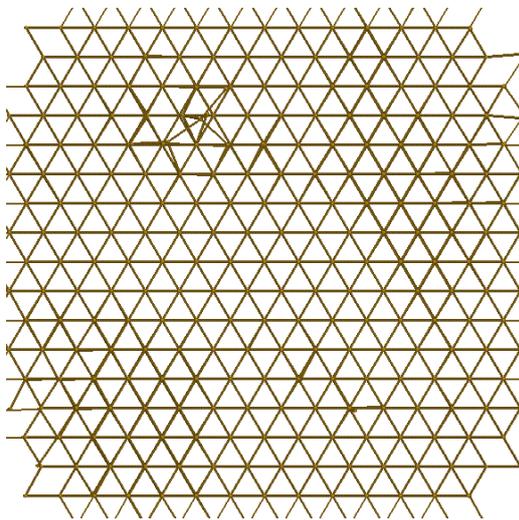


Figura 4.3.5.7.c Proyectado sobre 111

Configuración N8:

Esta es la configuración de menor energía hallada para la pentavacante. Su porcentaje de aparición es del 0.98% y su energía de formación es 11.2104 eV. La configuración la forman 2 átomos desplazados y siete retículos vacíos. Su simetría es C^1_1 . Veamos las imágenes:

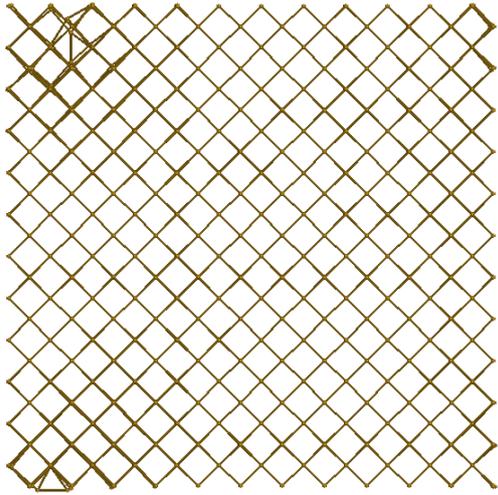


Figura 4.3.5.8.a Proyectado sobre 100

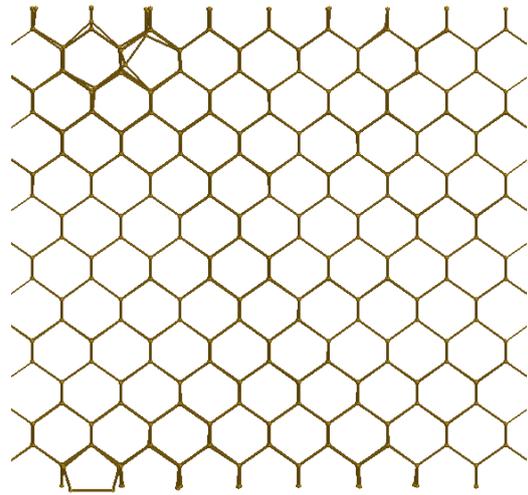


Figura 4.3.5.8.b Proyectado sobre 110

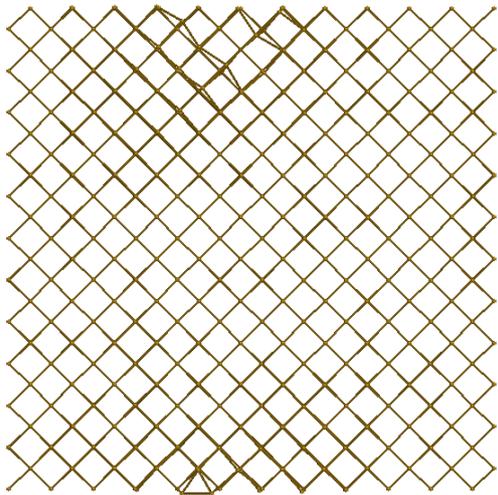


Figura 4.3.5.8.c Visto desde 1-0-90

Configuración N9:

Esta es la configuración de mayor energía que vamos a estudiar. Su porcentaje de aparición es del 0.97% y su energía de formación es 11.5315 eV. Esta configuración no presenta átomos desplazados. La simetría del conjunto es C^3_s . Veamos las imágenes:

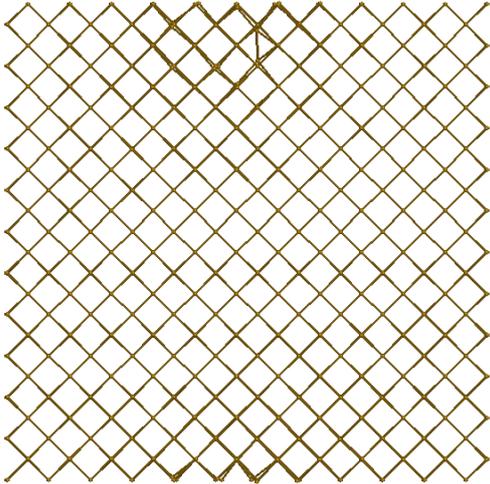


Figura 4.3.5.9.a Visto desde 1-0-90

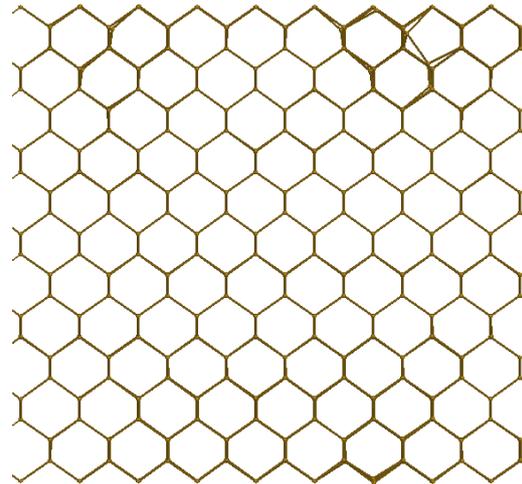


Figura 4.3.5.9.b Visto desde 1-1-35

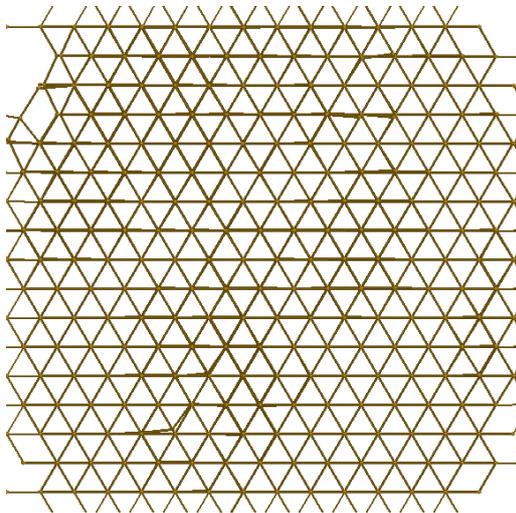


Figura 4.3.5.9.c Visto desde 30-0-2

Esquema de configuraciones Completo

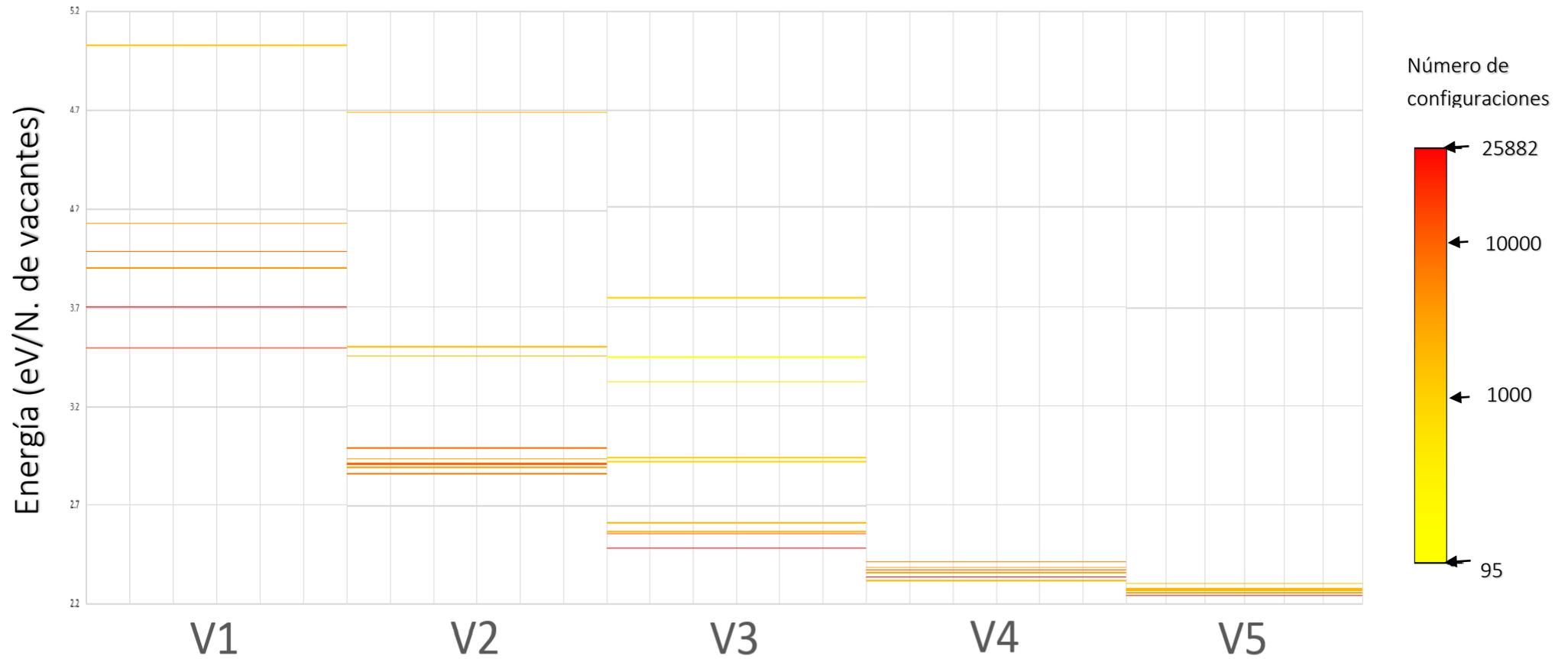


Figura 4.4.1 Diagrama completo de configuraciones

4.4- Niveles fundamentales, comparación y análisis bibliográfico

4.4.1- Niveles fundamentales

A la hora de estudiar los resultados, es conveniente representar la energía de formación *por vacante* para facilitar el comparar las configuraciones obtenidas. De esta representación (ver figura 4.4.1), también se obtiene información más compacta sobre la dependencia de la energía de formación del grupo de defectos con su tamaño.

Hemos observado que la energía de formación *por vacante* de los niveles fundamentales disminuye con el tamaño del grupo de defectos. Este resultado es coherente con la bibliografía. En su estudio sobre los efectos del stress mecánico sobre los cluster de vacantes en silicio, Robert J. Bondi, Sangheon Lee y Gyeong S. Hwang (ver referencia [19]) encontraron en efecto una dependencia similar, si bien las condiciones del experimento y las energías de formación halladas difieren de las nuestras. En otra publicación, en este caso estudiando clusters de vacantes de mayor tamaño, Sangheon Lee and Gyeong S. Hwang observan de nuevo el mismo comportamiento (ver referencia [20]). Merece también la pena comentar que en general, el nivel de menor energía no siempre resulta ser el más estable, ya que suelen existir otras configuraciones accesibles desde este nivel fundamental con las que acaba formando un grupo.

De entre todas las configuraciones es interesante analizar y comparar los niveles energéticos más estables de cada caso, buscando similitudes o patrones entre ellos. Observando los niveles N1 de cada simulación encontramos que salvo en el caso de la configuración “*neutra*” de la monovacante (ver referencia [6]), sobre la que hablaremos más adelante, todos los niveles de mayor estabilidad presentan un átomo desplazado. Como se puede observar en las figuras presentadas durante los apartados anteriores, cuando el número de vacantes en el grupo de defectos es relativamente bajo (las configuraciones estudiadas no van más allá de las cinco vacantes) la configuración más estable la forman uno de los vecinos inmediatos que “cae” al hueco dejado por las vacantes y el resto de los vecinos se reorganizándose a su alrededor, modificando sus distancias de enlace, pero sin abandonar por completo sus posiciones de red. La simetría de estas configuraciones depende del número de vacantes, no presentan una geometría fija.

4.4.2- Bibliografía sobre configuraciones existente

Por último, es interesante revisar la bibliografía existente para contrastar tus resultados y procedimientos con el trabajo de otros grupos de investigación. En nuestro caso hemos buscado publicaciones que describiesen configuraciones de vacantes análogas a las nuestras.

Un buen ejemplo de esta bibliografía es el trabajo de Sholihun, Saito, Oho y Yamasaki “Density-functional-theory-based calculations of formation energy and concentration of the silicon monovacancy”, publicado en febrero de este año 2015 en la revista de física aplicada de Japón (ver referencia [6]). En este estudio, mediante métodos de simulación diferentes de los nuestros estudiaron la llamada “configuración neutra” de la monovacante. Esta configuración es en efecto el nivel N1 más estable que hemos hallado en nuestras simulaciones. Para la super-celda de 1728 átomos, la energía de formación que ellos obtuvieron es de 3.46 eV, algo inferior al valor de 3.70 eV que nosotros hemos encontrado.

Los resultados experimentales, sin embargo, respaldan el valor propuesto por nosotros. Dannefaer mediante experimentos de aniquilación de positrones estimó la energía de formación en 3.6 ± 0.5 eV (ver referencia [17]). Watkins y Corbett obtuvieron un idéntico valor de 3.6 ± 0.5 eV utilizando técnicas EPR (Electronic Paramagnetic Resonance) (ver referencia [18]). Shimizu obtuvo un valor estimado para la energía de formación de $3.6_{-0.1}^{+0.3}$ eV mediante técnicas de espectroscopía Raman. Futaka, utilizando el método de quenching (templado) obtuvo un valor de alrededor de 4.0 eV (ver referencia [12]). Estos resultados son consistentes con las energías de formación halladas en nuestras simulaciones.

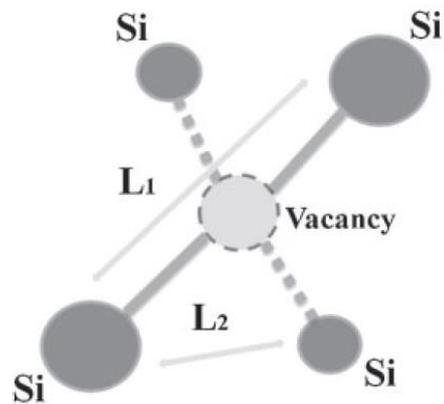


Figura 4.4.2 Configuración neutra de la monovacante

Por otro lado, encontramos un estudio publicado en noviembre de 2012 por J. Coutinho, V. P. Markevich, A. R. Peaker, B. Hamilton, S. B. Lastovskii, L. I. Murin, B. J. Svensson, M. J. Rayson y P. R. Briddon titulado “Electronic and dynamical properties of the silicon trivacancy” (ver referencia [21]). En este trabajo no solo caracterizaron las configuraciones encontradas, sino que también describieron los mecanismos de transición entre las mismas. Entre las configuraciones

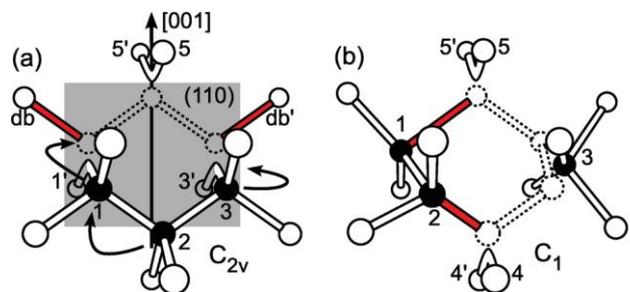


Figura 4.4.3 Transición entre configuraciones de la trivacante

describieron los mecanismos de transición entre las mismas. Entre las configuraciones

que describen, encontramos la transición entre los niveles N7 y N1 de la trivacante que nosotros hemos obtenido. Estos resultados confirman que en efecto que ambos niveles energéticos pertenecen a un grupo de configuraciones y que es posible la transición de uno al otro mediante mecanismos sencillos.

4.4.3- Conclusiones

Los resultados que hemos obtenido son coherentes con los modelos teóricos y la bibliografía existente, lo que da validez a la metodología aplicada en este estudio para obtener las distintas configuraciones. Sin embargo, aún queda mucho trabajo por desarrollar en esta línea de investigación. Un análisis más cuidadoso de las distintas configuraciones pertenecientes a un mismo grupo nos permitiría comprender mejor las transiciones entre niveles de cara a plantar modelos teóricos que describan con precisión los procesos de transición, así como de difusión de los defectos puntuales. Por otro lado, la información obtenida en estas simulaciones de más “bajo nivel” resulta crucial a la hora de desarrollar los modelos de dinámica de tipo Monte Carlo, por lo que los datos obtenidos en este trabajo podrían resultar útiles a la hora de refinar los modelos estocásticos existentes. Para ello sería necesario validar nuestros resultados estudiando las publicaciones sobre experimentos de caracterización defectos en dispositivos reales (detectores, celdas solares...) como por ejemplo los basados en técnicas de fotoluminiscencia, espectroscopía de fonones o DLTS (del inglés *Deep level transient spectroscopy*) entre otras, con el objetivo de relacionar las configuraciones que hemos hallado con los resultados de los diferentes grupos experimentales.

5- Bibliografía y referencias

- [1]- Iván Santos Tejido, "Thesis: Multiscale Modeling of Dopant Implantation and Diffusion in Crystalline and Amorphous Silicon", Valladolid, March 2010
- [2]- J. R. Srour and J. W. Palko, *IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE*, VOL. 60, NO. 3, JUNE 2013.
- [3]- Marco Durante and Francis A. Cucinotta, *Rev. of Mdrn Phys*, V. 83, 2011.
- [4]- Neuvonen, Pekka Tapio, *Department of electrical engineering, University of Lappeenranta*, 2008.
- [5]- Gary S. Was, "Fundamentals of Radiation Materials Science", (2007) Springer.
- [6]- Sholihun, Mineo Saito, Takahisa Ohno and Takahiro Yamasaki, *Japanese Journal of Applied Physics* 54, 041301 (2015).
- [7]- P.M. Fahey, P.B. Griffin and J.D. Plummer, "Point defects and dopant diffusion in silicon", *Stanford University, Stanford, California 94305*.
- [8]- Christoph Freysoldt, Blazej Grabowski, Tilmann Hickel, Jörg Neugebauer, Gerge Kresse, Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle, *Rev. of Mdrn Phys*, V. 86, 2014.
- [9]- Hu, S. M., 1973, *Phys. Status Solidi B* 60, 595.
- [10]- I. Štich, R. Car, M. Parrinello y S. Baroni, *Phys. Rev.B*, Vol.39, N.8.
- [11]- Y. Shimizu, M. Uematsu, and K. M. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* 98, 095901.
- [12]- N. Fukata, A. Kasuya, and M. Suezawa, *Physica B* 308–310, 1125.
- [13]- "Mechanics of Materials", 23(1996), p.314.
- [14]- *J.mater.Res*, Vol.12, No.1, Jan1997, p.59.
- [15]- "Thin solid films" 290-291(1996), p.363.
- [16]- "Applied Surface Science", 106(1996), p.433.
- [17]- S. Dannefaer, P. Mascher, and D. Kerr, *Phys. Rev. Lett.* 56, 2195.
- [18]- G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.* 134, A1359.
- [19]- "Strain effects on the stability and structure of vacancy clusters in Si: A first-principles study", Robert J. Bondi, Sangheon Lee, and Gyeong S. Hwang, *Phys. Rev. B* 81, 245206

[20]-“Theoretical determination of stable fourfold coordinated vacancy clusters in silicon”, Sangheon Lee and Gyeong S. Hwang, *Phys. Rev. B* 78, 125310 .

[21]- J. Coutinho, V. P. Markevich, A. R. Peaker, B. Hamilton, S. B. Lastovskii, L. I. Murin, B. J. Svensson, M. J. Rayson y P. R. Briddon, “Electronic and dynamical properties of the silicon trivacancy”, *Phys. Rev. B* 86, 174101 .

[22]- Sangheon Lee and Gyeong S. Hwang, “Theoretical determination of stable fourfold coordinated vacancy clusters in silicon”, *Phys. Rev. B* 78, 125310.

[23]- *Introduction to atomic simulations, Energy minimization techniques*, www.nr.com, 2008.

6- ANEXO: Índice de Figuras

- 1.1-** Mecanismo de difusión por vacantes, ref [7], pag 16
- 1.2-** Mecanismo de difusión por intersticiales, ref [7], pag 16
- 2.1-** Algoritmo “Steepest descent” ilustrado, ref[23], pag 14
- 2.2-** Búsqueda del mínimo mediante ajuste parabólico, ref [23], pag 14
- 2.3-** Patrón de Zig-Zag en el método de descenso brusco, ref [23], pag 15
- 4.1-** Tamaño de celda y energías de formación, propia, pag 29
- 4.2.1-** Ajuste Murnaghan 0K, propia, pag 32
- 4.2.2-** Ajuste Murnaghan 1200K, propia, pag 33
- 4.3.1.1-** Proceso de annealing en la monovacante, propia, pag 36
- 4.3.1.2-** Histograma V1: Número de configuraciones, propia, pag 37
- 4.3.1.3-** Histograma V1: porcentaje de aparición, propia, pag 37
- 4.3.1.1.a-** V1N1 Fotografía1, propia, pag 39
- 4.3.1.1.b-** V1N1 Fotografía2, propia, pag 39
- 4.3.1.1.c-** V1N1 Fotografía3, propia, pag 39
- 4.3.1.2.a-** V1N2 Fotografía1, propia, pag 40
- 4.3.1.2.b-** V1N2 Fotografía2, propia, pag 40
- 4.3.1.2.c-** V1N2 Fotografía3, propia, pag 40
- 4.3.1.3.a-** V1N3 Fotografía1, propia, pag 41
- 4.3.1.3.b-** V1N3 Fotografía2, propia, pag 41
- 4.3.1.3.c-** V1N3 Fotografía3, propia, pag 41
- 4.3.1.4.a-** V1N4 Fotografía1, propia, pag 42
- 4.3.1.4.b-** V1N4 Fotografía2, propia, pag 42
- 4.3.1.4.c-** V1N4 Fotografía3, propia, pag 42
- 4.3.1.5.a-** V1N5 Fotografía1, propia, pag 43

- 4.3.1.5.b-** V1N5 Fotografía2, propia, pag 43
- 4.3.1.5.c-** V1N5 Fotografía3, propia, pag 43
- 4.3.1.6.a-** V1N6 Fotografía1, propia, pag 44
- 4.3.1.6.b-** V1N6 Fotografía2, propia, pag 44
- 4.3.1.6.c-** V1N6 Fotografía3, propia, pag 44
- 4.3.2.1-** Proceso de annealing en la divacante, propia, pag 46
- 4.3.2.2-** Histograma V2: Número de configuraciones, propia, pag 47
- 4.3.2.3-** Histograma V2: porcentaje de aparición, propia, pag 47
- 4.3.2.1.a-** V2N1 Fotografía1, propia, pag 49
- 4.3.2.1.b-** V2N1 Fotografía2, propia, pag 49
- 4.3.2.1.c-** V2N1 Fotografía3, propia, pag 49
- 4.3.2.2.a-** V2N2 Fotografía1, propia, pag 50
- 4.3.2.2.b-** V2N2 Fotografía2, propia, pag 50
- 4.3.2.2.c-** V2N2 Fotografía3, propia, pag 50
- 4.3.2.3.a-** V2N3 Fotografía1, propia, pag 51
- 4.3.2.3.b-** V2N3 Fotografía2, propia, pag 51
- 4.3.2.3.c-** V2N3 Fotografía3, propia, pag 51
- 4.3.2.4.a-** V2N4 Fotografía1, propia, pag 52
- 4.3.2.4.b-** V2N4 Fotografía2, propia, pag 52
- 4.3.2.4.c-** V2N4 Fotografía3, propia, pag 52
- 4.3.2.5.a-** V2N5 Fotografía1, propia, pag 53
- 4.3.2.5.b-** V2N5 Fotografía2, propia, pag 53
- 4.3.2.5.c-** V2N5 Fotografía3, propia, pag 53
- 4.3.2.6.a-** V2N6 Fotografía1, propia, pag 54
- 4.3.2.6.b-** V2N6 Fotografía2, propia, pag 54
- 4.3.2.6.c-** V2N6 Fotografía3, propia, pag 54

- 4.3.2.7.a-** V2N7 Fotografía1, propia, pag 55
- 4.3.2.7.b-** V2N7 Fotografía2, propia, pag 55
- 4.3.2.7.c-** V2N7 Fotografía3, propia, pag 55
- 4.3.2.8.a-** V2N8 Fotografía1, propia, pag 56
- 4.3.2.8.b-** V2N8 Fotografía2, propia, pag 56
- 4.3.2.8.c-** V2N8 Fotografía3, propia, pag 56
- 4.3.2.9.a-** V2N9 Fotografía1, propia, pag 57
- 4.3.2.9.b-** V2N9 Fotografía2, propia, pag 57
- 4.3.2.9.c-** V2N9 Fotografía3, propia, pag 57
- 4.3.2.10.a-** V2N10 Fotografía1, propia, pag 58
- 4.3.2.10.b-** V2N10 Fotografía2, propia, pag 58
- 4.3.2.10.c-** V2N10 Fotografía3, propia, pag 58
- 4.3.2.11.a-** V2N11 Fotografía1, propia, pag 59
- 4.3.2.11.b-** V2N11 Fotografía2, propia, pag 59
- 4.3.2.11.c-** V2N11 Fotografía3, propia, pag 59
- 4.3.2.12.a-** V2N12 Fotografía1, propia, pag 60
- 4.3.2.12.b-** V2N12 Fotografía2, propia, pag 60
- 4.3.2.12.c-** V2N12 Fotografía3, propia, pag 60
- 4.3.3.1-** Proceso de annealing en la trivacante, propia, pag 62
- 4.3.3.2-** Histograma V3: Número de configuraciones, propia, pag 63
- 4.3.3.3-** Histograma V3: porcentaje de aparición, propia, pag 63
- 4.3.3.1.a-** V3N1 Fotografía1, propia, pag 65
- 4.3.3.1.b-** V3N1 Fotografía2, propia, pag 65
- 4.3.3.1.c-** V3N1 Fotografía3, propia, pag 65
- 4.3.3.2.a-** V3N2 Fotografía1, propia, pag 66
- 4.3.3.2.b-** V3N2 Fotografía2, propia, pag 66

4.3.3.2.c- V3N2 Fotografía3, propia, pag 66

4.3.3.3.a- V3N3 Fotografía1, propia, pag 67

4.3.3.3.b- V3N3 Fotografía2, propia, pag 67

4.3.3.3.c- V3N3 Fotografía3, propia, pag 67

4.3.3.4.a- V3N4 Fotografía1, propia, pag 68

4.3.3.4.b- V3N4 Fotografía2, propia, pag 68

4.3.3.4.c- V3N4 Fotografía3, propia, pag 68

4.3.3.5.a- V3N5 Fotografía1, propia, pag 69

4.3.3.5.b- V3N5 Fotografía2, propia, pag 69

4.3.3.5.c- V3N5 Fotografía3, propia, pag 69

4.3.3.6.a- V3N6 Fotografía1, propia, pag 70

4.3.3.6.b- V3N6 Fotografía2, propia, pag 70

4.3.3.6.c- V3N6 Fotografía3, propia, pag 70

4.3.3.7.a- V3N7 Fotografía1, propia, pag 71

4.3.3.7.b- V3N7 Fotografía2, propia, pag 71

4.3.3.7.c- V3N7 Fotografía3, propia, pag 71

4.3.3.8.a- V3N8 Fotografía1, propia, pag 72

4.3.3.8.b- V3N8 Fotografía2, propia, pag 72

4.3.3.8.c- V3N8 Fotografía3, propia, pag 72

4.3.3.9.a- V3N9 Fotografía1, propia, pag 73

4.3.3.9.b- V3N9 Fotografía2, propia, pag 73

4.3.3.9.c- V3N9 Fotografía3, propia, pag 73

4.3.3.10.a- V3N10 Fotografía1, propia, pag 74

4.3.3.10.b- V3N10 Fotografía2, propia, pag 74

4.3.3.10.c- V3N10 Fotografía3, propia, pag 74

4.3.3.11.a- V3N11 Fotografía1, propia, pag 75

- 4.3.3.11.b-** V3N11 Fotografía2, propia, pag 75
- 4.3.3.11.c-** V3N11 Fotografía3, propia, pag 75
- 4.3.4.1-** Proceso de annealing en la tetravacante, propia, pag 77
- 4.3.4.2-** Histograma V4: Número de configuraciones, propia, pag 78
- 4.3.4.3-** Histograma V4: porcentaje de aparición, propia, pag 78
- 4.3.4.1.a-** V4N1 Fotografía1, propia, pag 80
- 4.3.4.1.b-** V4N1 Fotografía2, propia, pag 80
- 4.3.4.1.c-** V4N1 Fotografía3, propia, pag 80
- 4.3.4.2.a-** V4N2 Fotografía1, propia, pag 81
- 4.3.4.2.b-** V4N2 Fotografía2, propia, pag 81
- 4.3.4.2.c-** V4N2 Fotografía3, propia, pag 81
- 4.3.4.3.a-** V4N3 Fotografía1, propia, pag 82
- 4.3.4.3.b-** V4N3 Fotografía2, propia, pag 82
- 4.3.4.3.c-** V4N3 Fotografía3, propia, pag 82
- 4.3.4.4.a-** V4N4 Fotografía1, propia, pag 83
- 4.3.4.4.b-** V4N4 Fotografía2, propia, pag 83
- 4.3.4.4.c-** V4N4 Fotografía3, propia, pag 83
- 4.3.4.5.a-** V4N5 Fotografía1, propia, pag 84
- 4.3.4.5.b-** V4N5 Fotografía2, propia, pag 84
- 4.3.4.5.c-** V4N5 Fotografía3, propia, pag 84
- 4.3.4.6.a-** V4N6 Fotografía1, propia, pag 85
- 4.3.4.6.b-** V4N6 Fotografía2, propia, pag 85
- 4.3.4.6.c-** V4N6 Fotografía3, propia, pag 85
- 4.3.4.7.a-** V4N7 Fotografía1, propia, pag 86
- 4.3.4.7.b-** V4N7 Fotografía2, propia, pag 86
- 4.3.4.7.c-** V4N7 Fotografía3, propia, pag 86

- 4.3.4.8.a-** V4N8 Fotografía1, propia, pag 87
- 4.3.4.8.b-** V4N8 Fotografía2, propia, pag 87
- 4.3.4.8.c-** V4N8 Fotografía3, propia, pag 87
- 4.3.4.9.a-** V4N9 Fotografía1, propia, pag 88
- 4.3.4.9.b-** V4N9 Fotografía2, propia, pag 88
- 4.3.4.9.c-** V4N9 Fotografía3, propia, pag 88
- 4.3.4.10.a-** V4N10 Fotografía1, propia, pag 89
- 4.3.4.10.b-** V4N10 Fotografía2, propia, pag 89
- 4.3.4.10.c-** V4N10 Fotografía3, propia, pag 89
- 4.3.5.1-** Proceso de annealing en la pentavacante, propia, pag 91
- 4.3.5.2-** Histograma V5: Número de configuraciones, propia, pag 92
- 4.3.5.3-** Histograma V5: porcentaje de aparición, propia, pag 92
- 4.3.5.1.a-** V5N1 Fotografía1, propia, pag 93
- 4.3.5.1.b-** V5N1 Fotografía2, propia, pag 93
- 4.3.5.1.c-** V5N1 Fotografía3, propia, pag 93
- 4.3.5.2.a-** V5N2 Fotografía1, propia, pag 94
- 4.3.5.2.b-** V5N2 Fotografía2, propia, pag 94
- 4.3.5.2.c-** V5N2 Fotografía3, propia, pag 94
- 4.3.5.3.a-** V5N3 Fotografía1, propia, pag 95
- 4.3.5.3.b-** V5N3 Fotografía2, propia, pag 95
- 4.3.5.3.c-** V5N3 Fotografía3, propia, pag 95
- 4.3.5.4.a-** V5N4 Fotografía1, propia, pag 96
- 4.3.5.4.b-** V5N4 Fotografía2, propia, pag 96
- 4.3.5.4.c-** V5N4 Fotografía3, propia, pag 96
- 4.3.5.5.a-** V5N5 Fotografía1, propia, pag 97
- 4.3.5.5.b-** V5N5 Fotografía2, propia, pag 97

- 4.3.5.5.c-** V5N5 Fotografía3, propia, pag 97
- 4.3.5.6.a-** V5N6 Fotografía1, propia, pag 98
- 4.3.5.6.b-** V5N6 Fotografía2, propia, pag 98
- 4.3.5.6.c-** V5N6 Fotografía3, propia, pag 98
- 4.3.5.7.a-** V5N7 Fotografía1, propia, pag 99
- 4.3.5.7.b-** V5N7 Fotografía2, propia, pag 99
- 4.3.5.7.c-** V5N7 Fotografía3, propia, pag 99
- 4.3.5.8.a-** V5N8 Fotografía1, propia, pag 100
- 4.3.5.8.b-** V5N8 Fotografía2, propia, pag 100
- 4.3.5.8.c-** V5N8 Fotografía3, propia, pag 100
- 4.3.5.9.a-** V5N9 Fotografía1, propia, pag 101
- 4.3.5.9.b-** V5N9 Fotografía2, propia, pag 101
- 4.3.5.9.c-** V5N9 Fotografía3, propia, pag 101
- 4.4.1-** Diagrama completo de configuraciones, propia, pag 102
- 4.4.2-** Configuración neutra de la monovacante, ref [6], pag 104
- 4.4.3-** Transición entre configuraciones de la trivacante, ref [21], pag 104

Notación: *Reseña de la figura- Nombre de la figura, autor, página*

7- ANEXO: Índice de Tablas

Todas las tablas presentadas en este trabajo son de autoría propia.

4.1.1- Tamaño de celda y energías de formación, pag 29

4.1.2- Tamaño de celda y convergencia, pag 30

4.2.1- Parámetros de ajuste 0K, pag 32

4.2.2- Parámetros de ajuste 1200K, pag 33

4.3.1.1- Grupo1 V1, pag 38

4.3.1.2- Grupo2 V1, pag 38

4.3.2.1- Grupo1 V2, pag 48

4.3.2.2- Grupo2 V2, pag 48

4.3.2.3- Grupo3 V2, pag 48

4.3.3.1- Grupo1 V3, pag 64

4.3.3.2- Grupo2 V3, pag 64

4.3.4.1- Grupo1 V4, pag 79

4.3.4.2- Grupo2 V4, pag 79

4.3.4.3- Grupo3 V4, pag 79