



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

Modelado atomístico de defectos en Carburo de Silicio

Autor:

Héctor Briongos Merino

Tutor/es:

Dra. M^a Lourdes Pelaz Montes

Dr. Iván Santos Tejido

Resumen

El desarrollo de las nuevas aplicaciones basadas en semiconductores ha puesto de manifiesto la necesidad de avanzar en los dispositivos de potencia a partir de materiales como el SiC. Comparada con el Si, su tecnología está todavía en estados primitivos y muchos aspectos permanecen todavía inexplorados. El objetivo de este trabajo es estudiar los defectos producidos por irradiación en SiC, haciendo especial énfasis en la búsqueda de defectos relacionados con la pareja de antisitios. Hemos contrastado con Dinámica Molecular Clásica la validez de diferentes potenciales empíricos utilizados en la descripción del SiC, mediante la comparación con datos experimentales y simulaciones *ab initio* concluyendo que los potenciales de Tersoff y EA son los que mejor imitan las propiedades analizadas. Hemos realizado simulaciones en las que se reproducen los eventos principales en una irradiación, a partir de las cuales se han clasificado e identificado los defectos generados en las redes, mostrando que los defectos más habituales son los átomos intersticiales de carbono y que la pareja de antisitios es un defecto que puede producirse directamente en los procesos de irradiación. Hemos caracterizado el par de antisitios, del que hemos encontrado que se trata de un defecto muy estable. Nuestros resultados relativos a la formación y estabilidad de la pareja de antisitios dan coherencia a las hipótesis que asignan a este defecto un papel significativo en los procesos de amorfización y en la formación de defectos fotoluminiscentes.

Índice general

Índice de tablas	VII
Índice de figuras	VII
1. Introducción	1
2. Metodología	5
2.1. Generación de las muestras de SiC	5
2.2. Simulaciones atomísticas	7
2.2.1. Método <i>ab initio</i> : Teoría del Funcional de la Densidad	7
2.2.2. Dinámica Molecular Clásica: Potenciales Empíricos	7
2.3. Cálculo de propiedades macroscópicas	10
2.3.1. Parámetro de red y energía de cohesión	10
2.3.2. Módulo de elasticidad	11
2.3.3. Constantes elásticas	11
2.3.4. Temperatura equilibrio sólido-líquido	12
2.4. Introducción de defectos de enlace	13
2.5. Generación de defectos por colisiones atómicas	14
2.6. Caracterización de los defectos	15
2.6.1. Caracterización energética: Energía de formación	15
2.6.2. Caracterización estructural	15
2.6.3. Caracterización de la estabilidad	16
2.6.4. Caracterización electrónica	17
3. Resultados y discusión	19
3.1. Selección del potencial empírico	19
3.1.1. Propiedades termodinámicas	19
3.1.2. Caracterización de defectos de enlace	23
3.1.3. Selección final	24
3.2. Defectos generados en eventos de irradiación	25
3.2.1. Probabilidad de generación de defectos	25
3.2.2. Tipología de defectos generados	26
3.3. Caracterización de defectos	30
3.3.1. Caracterización de la estabilidad para las parejas $C_i - V_C$	30
3.3.2. Caracterización de la estabilidad de la pareja de antisitios	32
3.3.3. Análisis de propiedades electrónicas de la pareja de antisitios	33
4. Conclusiones y líneas futuras	37
4.1. Futuras líneas de investigación	39
Referencias	41

Índice de tablas

1.1. Propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas de diferentes semiconductores. . . .	1
2.1. Características de las celdas unidad de los politipos	6
2.2. Valores de los parámetros utilizados para la función de intercalado.	10
2.3. Número de átomos de las superceldas para los cálculos de la longitud de enlace. .	11
2.4. Energías elegidos para simulaciones de recoils y grupos	14
3.1. Resultados obtenidos de las propiedades macroscópicas para 3C-SiC	20
3.2. Resultados obtenidos de las propiedades macroscópicas para 2H-SiC	20
3.3. Resultados obtenidos de las propiedades macroscópicas para 4H-SiC	21
3.4. Resultados obtenidos de las propiedades macroscópicas para 6H-SiC	21
3.5. Resultados de las relajaciones de los defectos de enlace	24
3.6. Poblaciones de los defectos en %.	25
3.7. Porcentajes de antisitios sobre el total de las simulaciones.	26
3.8. Energías de activación y constantes de tiempo	31
3.9. Energías de formación de los defectos BD3 para varios estados de carga.	34
3.10. Niveles de transición de carga de los defectos BD3.	34

Índice de figuras

1.1. Representación esquemática de defectos puntuales en una red de dos componentes.	2
1.2. Diferente evolución de la parte amorfa según los modelos de amorfización.	3
1.3. Esquema del defecto de enlace en Si	3
2.1. Bloque tetraédrico y diferentes vistas de los tipos de enlace en SiC	5
2.2. Cadenas de formación de los diferentes politipos	6
2.3. Energía de interacción atómica para varios potenciales.	8
2.4. Detalle del potencial efectivo EA-ZBL.	9
2.5. Presión y energía de cohesión en función de l_{bond}	10
2.6. Esquema de los pasos realizados para el cálculo de la temperatura de equilibrio T_{sl} .	12
2.7. Defectos de enlace en SiC	13
2.8. Posición inicial de los átomos energéticos.	14
2.9. Esquema del funcionamiento del programa de identificación de defectos.	16
2.10. Puntos de simetría de las redes recíprocas de las estructuras cristalinas.	17
2.11. Ejemplo del error obtenido por el replegado en el diagrama de bandas.	18
3.1. Diferentes comportamientos de la función de distribución radial en SiC fundido .	22
3.2. Histogramas de generación de defectos potencial Tersoff	27
3.3. Histogramas de generación de defectos potencial EA	28
3.4. Histogramas de generación de defectos potencial GW2	29
3.5. Defectos de C principales encontrados en el análisis del dañado.	30
3.6. Ajustes realizados en el cálculo de la vida media.	31
3.7. Comparación entre la vida media del BD3 obtenida en trabajos previos y los valores mínimos en este trabajo.	33
3.8. Diagramas de bandas para la celda 3C con un defecto BD3.	35
3.9. Diagramas de bandas para las celdas 2H con un defecto BD3.	36

Capítulo 1

Introducción

El carburo de silicio (SiC) es una aleación binaria compuesta por una mezcla estequiométrica 1:1 de carbono (C) y silicio (Si), que se engloba dentro de los materiales conocidos como cerámicas. Está formado por dos elementos abundantes en la corteza terrestre, siendo su fabricación menos costosa que aquellos materiales formados a partir de metales nobles o elementos de difícil obtención. En su estado cristalino presenta diferentes estructuras estables denominadas politipos, habiéndose observado más de 200 ordenaciones diferentes [1]. No se encuentra en estado líquido ya que si se calienta por encima de la temperatura de fusión se descompone, dando lugar a un líquido segregado formado por una fase líquida rica en Si con partículas sólidas de C [2]. Tiene excelentes propiedades mecánicas, térmicas y electrónicas (ver tabla 1.1) que le dotan de un enorme potencial en numerosas aplicaciones.

Tabla 1.1: Propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas de diferentes semiconductores. Para el caso del SiC, se indican los politipos 4H y 3C usados en nuclear y electrónica respectivamente.

Propiedades (Ref [1])	Si	GaAs	SiC (4H)	SiC (3C)
Gap energético (eV)	1.12	1.42	3.26	2.4
Velocidad de saturación (10^7 cm/s)	1.0	2.7	2,0	2,0
Conductividad térmica (W/cmK)	1.3	0.55	3.7	3.6
Campo de ruptura (MV/cm)	0.3	0.4	3.0	1.0
Constante dieléctrica relativa	11.7	12.9	9.66	9.72
Mobilidad electrónica (cm^2V s)	1400	8500	900	800
Temperatura de fusión ($^{\circ}C$)	1412	1240	2830	2830
Dureza (escala de Mohs)	7	4.5	9.2	9.3

Por sus propiedades mecánicas, el SiC se usa como material abrasivo y para la fabricación de elementos estructurales en sistemas sometidos a altas temperaturas. La estabilidad, ligereza y elevada conductividad térmica lo hacen idóneo para aplicaciones espaciales, como escudo térmico o parte de la instrumentación, como los espejos primarios del telescopio Gaia [3]. El politipo 3C es utilizado por su dureza y resistencia a la radiación en aplicaciones nucleares [4, 5, 6, 7, 8]; el politipo 4H por su alta velocidad de saturación y valores de campo eléctrico de ruptura superiores a otros semiconductores, se emplea en dispositivos de alta potencia [9, 10, 11]. Además es un material prometedor para la construcción de ordenadores cuánticos, ya que se han encontrado centros de color y defectos que se han postulado como candidatos para la construcción de bits cuánticos [12, 13], presentando longitudes de coherencia suficientemente estables incluso a temperatura ambiente [14, 15].

Para fabricar dispositivos electrónicos de SiC es necesario introducir dopantes que modifiquen la conductividad eléctrica del semiconductor. Este proceso normalmente se realiza mediante implantación iónica, que consiste en la irradiación del material con iones de átomos dopantes con suficiente energía y dosis para alcanzar la distribución de dopantes deseada. Además los

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

dispositivos de SiC pueden funcionar en entornos con radiación en aplicaciones nucleares o satélites. En esos entornos con radiación las partículas energéticas colisionan con los átomos de SiC transmitiéndoles energía y pudiendo modificar la posición en la red de los mismos. Como resultado de la irradiación la red cristalina resulta dañada [16], y los defectos generados degradan las prestaciones de los dispositivos. Si la dosis de irradiación es muy intensa el cristal puede acumular desorden suficiente como para alcanzar el estado amorfo [17]. Para reducir la acumulación de defectos en la red se suelen realizar recocidos térmicos a alta temperatura, proceso en el cual el material se mantiene a temperaturas suficientemente altas durante un tiempo suficientemente largo como para que los átomos que estén fuera de su posición de red, difundan y puedan reordenarse, permitiendo así la disolución de defectos.

La generación de daño por irradiación se produce fundamentalmente a través de dos mecanismos de transferencia de energía. El primero es un régimen balístico en el que se considera que el ión transfiere parte de su energía a los átomos de la red mediante colisiones binarias [18]. Las diversas colisiones (*recoils*) propagan la energía por la red creando defectos puntuales que consisten en átomos desplazados de sus posiciones de red y en posiciones de red vacías. Este mecanismo reproduce bien el daño producido por iones ligeros, pero no por iones pesados [19]. En el segundo mecanismo se produce una transferencia de energía a varios átomos simultáneamente. La energía transferida a cada átomo es insuficiente para arrancarlo de la posición de red, pero al tener varios átomos próximos energías cinéticas elevadas se produce una fusión local del material y se forma una pequeña región amorfa (*thermal spike*) [20]. Este mecanismo complementa al anterior, y describe el daño producido por iones pesados.

La descripción más sencilla del daño generado por irradiación en SiC es mediante las vacantes (posiciones de red vacías fig. 1.1b), los intersticiales (átomos que se encuentran en un espacio idealmente vacío fig. 1.1c) y los antisitios (átomos que se colocan en una posición de red asociada a un átomo de la otra especie fig. 1.1d).

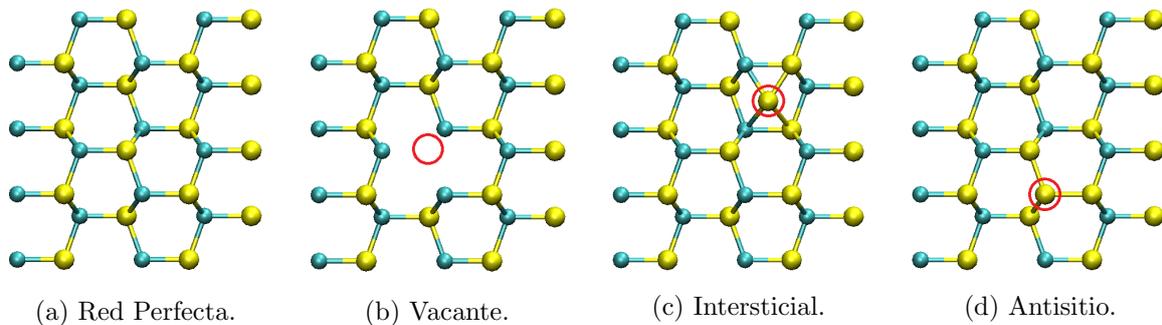


Figura 1.1: Representación esquemática de defectos puntuales en una red de dos componentes. En cada caso el círculo muestra la posición del defecto.

En general, estos defectos no se encuentran aislados sino que pueden acumularse formando grupos (clusters) de defectos, estructuras más o menos ordenadas de defectos, pudiendo incluso formar zonas localmente amorfas cuya acumulación puede resultar en la amorfización del sustrato irradiado. Modelar correctamente el proceso de amorfización es fundamental para poder controlar los efectos asociados a la presencia de defectos en SiC, y para ello se suelen desarrollar modelos empíricos con parámetros ajustables a los experimentos. Los modelos más versátiles desarrollados corresponden a los distintos comportamientos esquematizados en la figura 1.2 [21]:

- Acumulación individual de defectos creados por la irradiación. Los defectos se acumulan sin interactuar entre sí y sin formar zonas amorfas hasta que su concentración es lo suficientemente alta para transformar la red al estado amorfo. Necesita una dosis más alta para alcanzar el estado amorfo que los otros mecanismos.
- Superposición de defectos. Los defectos creados por los iones previos favorecen la formación de más defectos en irradiaciones posteriores, produciendo un efecto de realimentación positivo que favorece la amorfización.
- Impacto directo. Los iones crean directamente zonas amorfas que se van acumulando hasta cubrir toda la zona irradiada.

Para SiC, las tendencias experimentales observadas encajan con el modelo de superposición de defectos [22] pero actualmente no hay un modelo atómico completo que describa los resultados experimentales. Para el caso del Si, que muestra un comportamiento para la amorfización análogo al SiC, se ha propuesto que el defecto de enlace o *bond defect* (mostrado esquemáticamente en la fig. 1.3) se puede considerar el bloque básico a partir del cual se puede acumular daño hasta construir la fase amorfa, ya que una gran acumulación del defecto reproduce las propiedades estructurales y energéticas de la fase amorfa en Si [23, 24]. Sería por lo tanto interesante poder encontrar en SiC un defecto análogo que permitiera modelar atómicamente la amorfización del SiC.

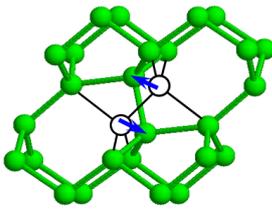


Figura 1.3: Esquema del defecto de enlace en Si.

El análisis topológico de las estructuras atómicas propuesto por Hobbs et al. [25] sugiere que la amorfización del SiC sería altamente improbable si cada átomo de Si estuviera siempre rodeado por cuatro de C y viceversa. Dado que experimentalmente sí se observa amorfización del SiC bajo determinadas condiciones de irradiación, Hobbs et al. consideran necesaria la aparición del desorden químico (antisitios), posibilidad favorecida por la similitud en las estructuras electrónicas de los dos elementos. En la red con desorden químico aparecen enlaces C-C y Si-Si cuando en la situación ideal todos son Si-C. Partiendo del desorden químico se ha demostrado teóricamente que la acumulación de antisitios puede inducir la amorfización si en la relación χ entre los enlaces C-C y Si-C ($\chi = N_{C-C}/N_{Si-C}$) se supera cierto valor entre 0.3-0.4 [26, 27]. Por diferentes métodos se han obtenido resultados que refuerzan la necesidad del desorden químico y la proliferación de antisitios en las zonas amorfas [26, 27, 28, 29]. Además, el centro fotoluminiscente de SiC denominado D_I es asociado con una pareja de antisitios vecinos, es decir, un antisitio de Si vecino de un antisitio de C [30, 31] y su presencia en los politipos 3C, 4H y 6H ha sido medida experimentalmente mediante espectroscopía de resonancia de espín electrónico [32]. No obstante, estos defectos están en discusión ya que algunos autores afirman que son improbables de formar y muy inestables [33,

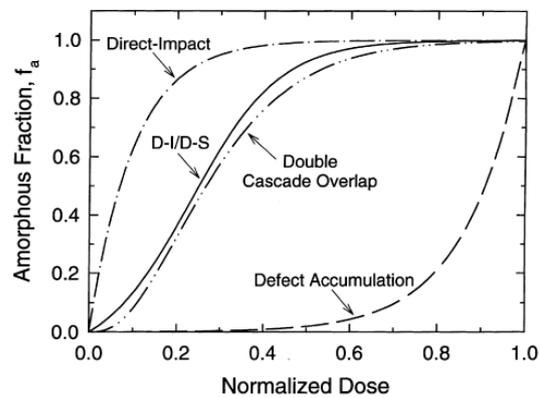


Figura 1.2: Diferente evolución de la parte amorfa según los modelos de amorfización [21].

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

34].

En este Trabajo Fin de Grado hemos explorado la formación de defectos mediante irradiación en SiC, centrandó la atención en los antisitos y analizando la estabilidad y las propiedades de este defecto. Para ello se usaron las técnicas de simulación atomísticas que se describirán en el capítulo 2. Estas técnicas permiten describir el comportamiento de los materiales a nivel atómico mediante simulaciones por ordenador. Una de estas técnicas, dinámica molecular con potenciales empíricos, ya se estudió en la asignatura de Física Computacional, y en este trabajo se ha profundizado en su uso. Otra de las técnicas, basada en el Teorema del Funcional de la Densidad, se ha aprendido a usar durante este trabajo aunque sus fundamentos ya se conocían de las asignaturas de Mecánica Cuántica y Física Atómica. Además del uso de las técnicas mencionadas, en este TFG también se han aprendido diferentes procedimientos con estas técnicas de simulación para estudiar y caracterizar defectos en materiales cristalinos.

En el capítulo 3 se recogen los resultados de las simulaciones llevadas a cabo. En primer lugar se incluyen las simulaciones de propiedades macroscópicas y defectos de enlace en SiC utilizando distintos potenciales empíricos para poder seleccionar el potencial que describe mejor el comportamiento del material. En segundo lugar se introduce la identificación de los defectos generados por irradiaciones controladas. Por último, abarcamos la caracterización energética y electrónica del defecto formado por una pareja de antisitos.

En el capítulo 4 se resumen las conclusiones y se indican futuras temáticas de trabajo que han surgido.

Capítulo 2

Metodología

En este capítulo se presentan las bases fundamentales, los procedimientos, técnicas y elementos de análisis empleados para el estudio y caracterización de los defectos en SiC.

2.1. Generación de las muestras de SiC

El bloque más simple de SiC es un tetraedro cuyos vértices son cuatro átomos del mismo elemento, con un átomo central de la otra especie, representado en la figura 2.1a. Según la orientación relativa de los vértices de los tetraedros en el enlace de dos átomos, se definen dos tipos de enlaces Si-C. El enlace hexagonal (fig 2.1b) presenta las bases de los dos tetraedros paralelas con los vértices orientados en las mismas direcciones, mientras que en el enlace cúbico (fig 2.1c) los vértices de los tetraedros están girados 60° .

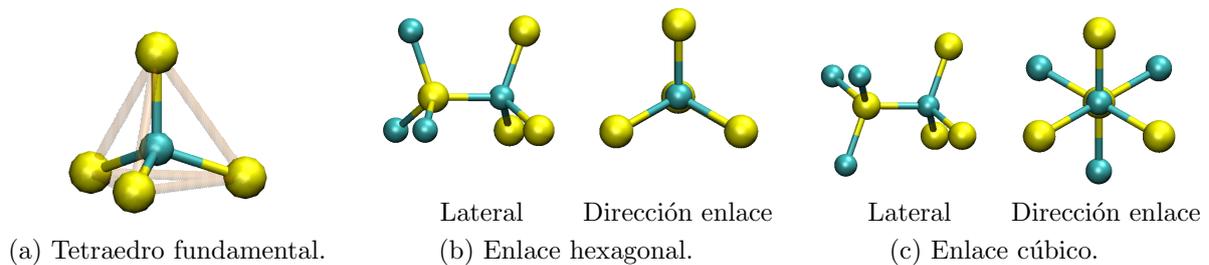


Figura 2.1: Bloque tetraédrico y diferentes vistas de los tipos de enlace en SiC. En (a) las aristas del tetraedro están dibujadas para simplificar la identificación.

Los diferentes politipos del SiC son diferentes combinaciones de las estructuras de la figura 2.1 donde los enlaces son cúbicos en dos direcciones y se diferencian en la tercera, denominada dirección principal. En cada politipo el tipo de enlace que aparece en esa dirección principal cambia con una periodicidad distinta. Para reproducir las ordenaciones atómicas de los politipos he implementado un método basado en la concatenación de capas con enlaces SiC en diferentes posiciones reproduciendo el entorno tetraédrico y variando los enlaces de la dirección principal de cúbico a hexagonal según el politipo. Los politipos considerados en el trabajo son 3C, 2H, 4H, y 6H, que se pueden reproducen como se muestra esquemáticamente en la figura 2.2. La estructura 3C es de tipo zinc-blenda y se caracteriza porque todos los enlaces son cúbicos. La estructura 2H tiene en la dirección principal todos los enlaces hexagonales. Los politipos 4H y 6H combinan en la dirección principal enlaces cúbicos y hexagonales, alternando en el 4H mientras que en el 6H hay un enlace hexagonal cada dos enlaces cúbicos.

Para utilizar los diferentes politipos en las simulaciones he creado programas (material suplementario apéndice F) que generan las coordenadas de los átomos en cada politipo en celdas de simulación con ejes $x \equiv \langle 0001 \rangle$, $y \equiv \langle 1\bar{1}00 \rangle$ y $z \equiv \langle 11\bar{2}0 \rangle$ según los índices de Miller-

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

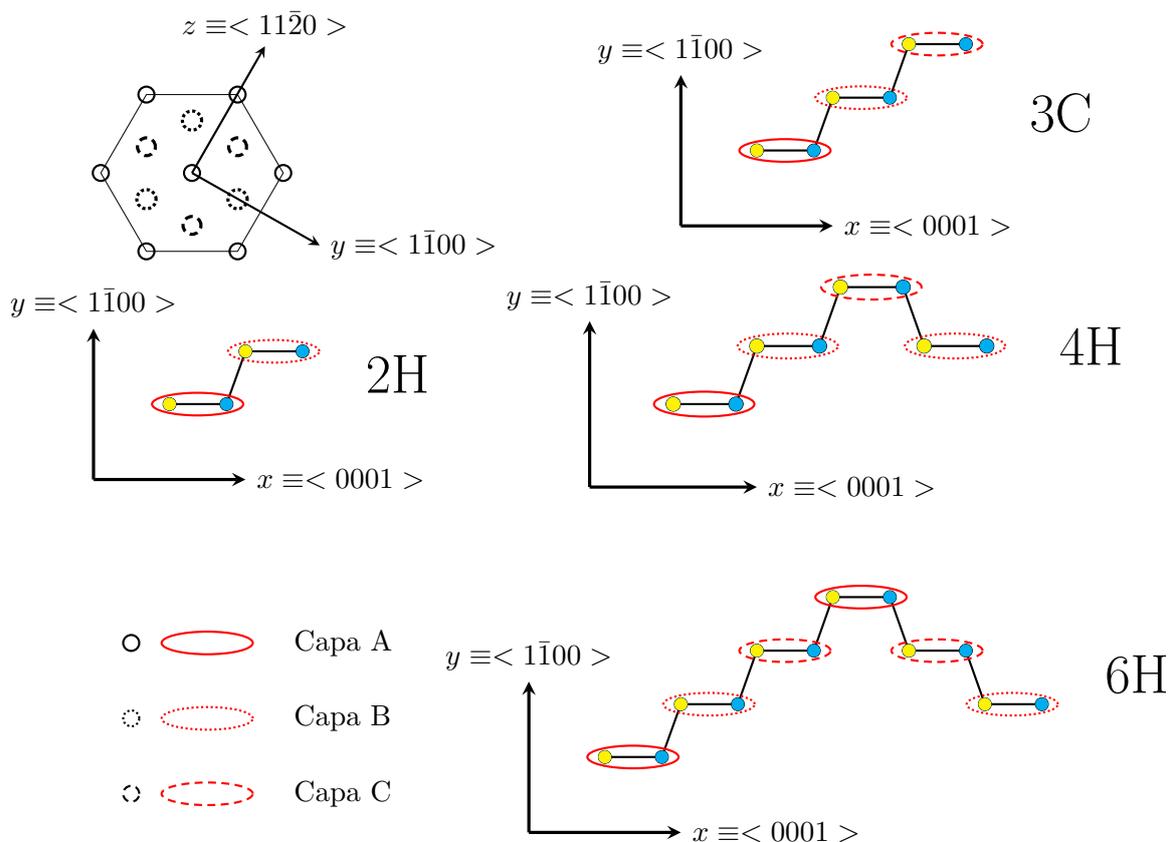


Figura 2.2: Cadenas de formación de los diferentes politipos. Se indica la equivalencia de los ejes cartesianos elegidos con las direcciones cristalográficas expresadas en los índices de Miller-Bravais. Las parejas de átomos marcadas con línea continua son de la capa A, los de línea punteada de la B y los de rayada de la C.

Bravais. Las coordenadas atómicas en la celda unidad se generan replicando una pareja C-Si a lo largo de la cadena principal del politipo, generando a la vez otra cadena paralela a la primera de tal forma que queda definido el elemento tetraédrico. Cada politipo tiene una celda unidad distinta que contiene un número de átomos variable, la cual se puede replicar en cada una de las direcciones, obteniendo una supercelda ortorrómbica con dimensiones adaptables a las necesidades de cada estudio. En la tabla 2.1 se resumen las características de cada celda unidad en los programas creados.

Tabla 2.1: Características de las celdas unidad de los diferentes politipos. l_{bond} se refiere a la distancia de separación entre el C y el Si en la red.

Politipo	Capas	Átomos	Longitud en x	Longitud en y	Longitud en z
3C	...C(ABC)A...	12	$12/3 \cdot l_{\text{bond}}$		
2H	...B(AB)A...	8	$8/3 \cdot l_{\text{bond}}$		
4H	...B(ABCB)A...	16	$16/3 \cdot l_{\text{bond}}$	$2\sqrt{2} \cdot l_{\text{bond}}$	$2\sqrt{2/3} \cdot l_{\text{bond}}$
6H	...B(ABCACB)A...	24	$24/3 \cdot l_{\text{bond}}$		

2.2. Simulaciones atomísticas

Para el estudio del SiC he utilizado dos técnicas de simulación atomísticas, en las que las interacciones entre los átomos del sistema se calculan de dos formas diferentes: desde un enfoque cuántico se utilizan las técnicas *ab initio*, basadas en la resolución de la ecuación de Schrödinger del sistema; desde un punto de vista clásico las interacciones se describen de forma empírica a partir de funciones analíticas denominadas potenciales empíricos.

2.2.1. Método *ab initio*: Teoría del Funcional de la Densidad

Las técnicas *ab initio* se basan en la resolución de la ecuación de Schrödinger, sin necesidad de fijar parámetros externos. Permiten obtener resultados muy precisos, en especial para sistemas en los que las propiedades cuánticas sean más relevantes, estudiar propiedades electrónicas del sistema estudiado como por ejemplo densidades electrónicas, diagramas de bandas, distribuciones de carga... Debido a la alta precisión de los cálculos, el coste computacional es elevado por lo que solo es posible caracterizar sistemas pequeños, con centenas de átomos; y en dinámica molecular es posible simular tiempos cortos, unas de decenas de picosegundos.

Dentro de las técnicas *ab initio*, en este trabajo se utiliza la Teoría del Funcional de la Densidad o *Density Functional Theory* (DFT), un método variacional basado en el cálculo y la minimización de la energía del sistema, obtenida a partir de un funcional que solo depende de la densidad electrónica [35, 36]. El sistema electrónico se resuelve mediante la aproximación de Kohn-Sham [37], que reduce el sistema a unas ecuaciones de partículas no interactuantes que deben resolverse de forma iterativa y donde se incluyen los efectos de la energía de intercambio y correlación entre los diferentes electrones mediante unas funciones aproximadas denominadas pseudopotenciales. En Dinámica Molecular (DM) las propiedades cuánticas de los núcleos se consideran despreciables debido a su mayor masa (aproximación de Born-Oppenheimer [38]) y su movimiento se obtiene mediante la integración numérica de las ecuaciones de Newton.

Para la realización de las simulaciones *ab initio* he utilizado el código VASP [39, 40, 41, 42], basado en ondas planas. Los pseudopotenciales para C y Si empleados son del tipo PBE [43] y están contruidos con el método *projector augmented wave* (PAW) [44, 45]. Con el fin de ajustar el límite de energía de las ondas planas y el número de puntos necesarios en la zona de Brillouin he realizado un estudio de convergencia (ver Apéndice A). A partir de los resultados he tomado la energía máxima de las ondas planas de 450 eV y el mallado del espacio recíproco $2 \times 2 \times 2$ no centrado en el punto Gamma, origen del espacio recíproco. En algunos casos se podrá variar el mallado para adaptarlo a la simulación concreta. En este trabajo el número de átomos utilizado en todas las simulaciones de *ab initio* será el mismo, restringido a 360 en 3C, 2H y 6H y 480 para 4H para limitar el gran coste computacional del método. Esta técnica tiene mayor precisión que los potenciales empíricos y en algunos casos se utilizará como referencia.

2.2.2. Dinámica Molecular Clásica: Potenciales Empíricos

En Dinámica Molecular Clásica (DMC) el movimiento atómico se obtiene a partir de las interacciones modeladas por funciones analíticas dependientes de las distancias y ángulos interatómicos denominadas potenciales empíricos. Además, cada potencial empírico tiene un conjunto de parámetros que se fijan para reproducir resultados experimentales (estabilidad de estructuras, distancias de equilibrio, constantes elásticas) del material modelado.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

El código empleado para las simulaciones con potenciales empíricos es LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) [46, 47]. Es un código libre desarrollado en el Laboratorio Nacional de Sandía de EE.UU. que puede ejecutarse en paralelo.

2.2.2.1. Potenciales en el equilibrio para SiC

Para la descripción del SiC existe gran variedad de potenciales empíricos, cada uno optimizado para describir una serie de propiedades. A continuación se describen brevemente los potenciales empíricos elegidos en este trabajo. La forma matemática explícita y los valores de parametrización empleados en cada uno de ellos se recogen en el apéndice B.

- Potencial Tersoff: Uno de los primeros potenciales desarrollados para modelar semiconductores, implementado inicialmente para Si [48, 49, 50, 51], posteriormente para el C [52, 53] y sistemas multicomponente a partir de la mezcla de los parámetros [54, 55]. Esta última descripción es la que se utiliza para describir el SiC. De las diferentes parametrizaciones propuestas hemos utilizado las conocidas como Si(C) [51] y C(1) [52].
- Potencial Erhart-Albe (EA) [56]: mantiene la misma forma funcional que Tersoff. La diferencia está en que los coeficientes de la mezcla no se obtienen como combinación de los parámetros individuales sino que se han fijado de forma separada en el ajuste del potencial, dando lugar a un potencial ajustado expresamente para sistemas de SiC.
- Potencial Gao-Webber (GW) [57]: construido como modificación de Tersoff, mantiene una forma funcional similar. Los parámetros de las interacciones entre elementos diferentes están ajustados para reproducir energías de formación de defectos intersticiales. Durante el trabajo detecté que el potencial GW es el único que utiliza una sola distancia de corte para las interacciones atómicas mientras que el resto emplean tres diferentes, dependiendo de los tipos de interacción (C-C, C-Si, Si-Si). Esto introducía un corte muy abrupto en la interacción Si-Si cercano al mínimo de la curva de energía potencial, como se muestra en la figura 2.3b, y también difería en la anchura del pozo en la interacción C-C (figura 2.3a). Para evitarlo he modificado las distancias de corte tomando las mismas del potencial Tersoff, denominando al nuevo potencial Gao-Webber 2 (GW2).

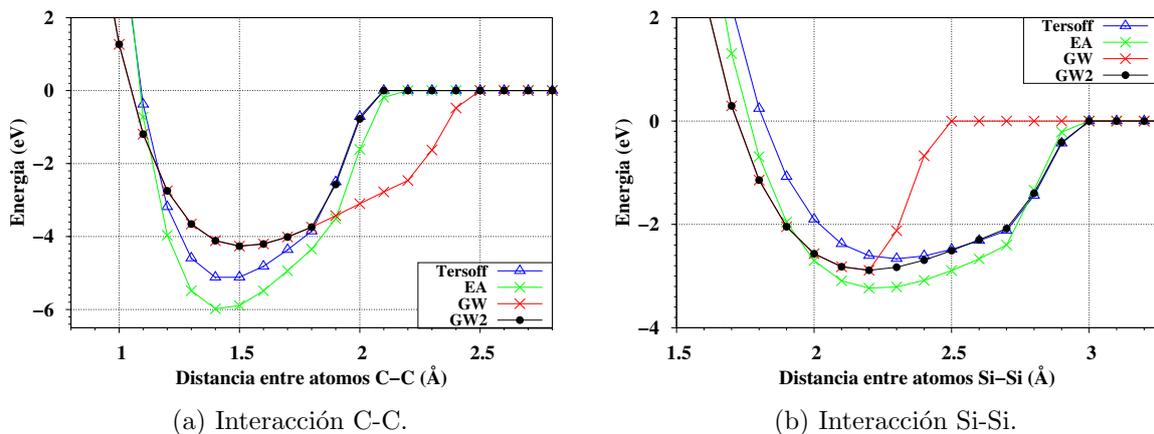


Figura 2.3: Energía de interacción atómica para varios potenciales en las interacciones C-C y Si-Si donde se aprecia más la diferencia en la distancia de corte del potencial GW.

- Potencial Vashista: creado inicialmente para describir el movimiento iónico de un sistema AgI [58]; fue adaptado para reproducir el SiC [59], incluyendo una interacción a tres cuerpos basada en el potencial Stillinger Webber [60] para el Si.
- Potencial *Environment Dependent Interatomic Potential* (EDIP) : propuesto inicialmente como una mejora a los potenciales Tersoff y Stillinger Webber para el Si cristalino [61, 62]. Posteriormente se han propuesto parametrizaciones para C [63] y sistemas multicomponente[64]. Utilizamos las dos parametrizaciones propuestas en [64], denominando EDIP A al conjunto de parámetros donde la interacción Si-C se obtiene como promedio de los parámetros del Si y el C, y EDIP B al conjunto donde se han optimizado los parámetros de interacción cruzada.

2.2.2.2. Potencial repulsivo para distancias cortas

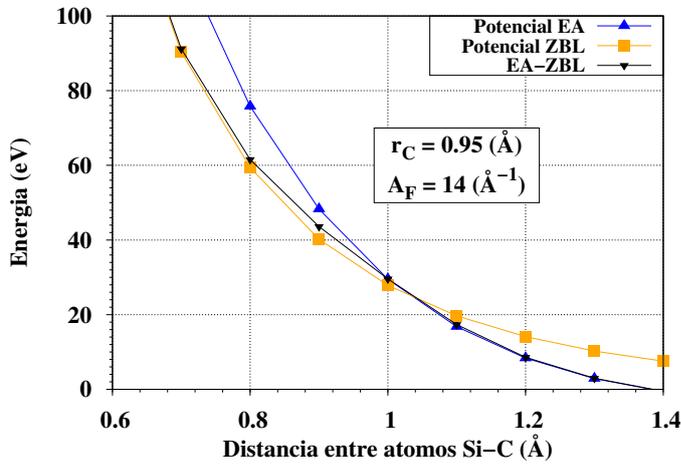


Figura 2.4: Detalle del potencial efectivo EA-ZBL.

Los potenciales anteriores están ajustados para reproducir las propiedades del material cuando los átomos oscilan en torno a su posición de equilibrio en la red cristalina, pero no son precisos cuando los átomos se aproximan mucho entre sí como ocurre en los procesos de irradiación cuando el ión energético se aproxima mucho a un átomo de la red. Para estos casos el potencial de Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) [65] reproduce la repulsión coulombiana entre los iones (la forma explícita se describe en el apéndice B). Este potencial es usado comúnmente en combinación con potenciales empíricos para estudiar procesos de irradiación [16, 66, 67].

Para que el potencial ZBL actúe solamente a distancias interatómicas muy reducidas y el potencial empírico a distancias mayores se utiliza una función de intercalado f_F de tipo Fermi, haciendo que la transición entre los dos potenciales sea continua, así como su derivada, de manera que el potencial total es:

$$V_{ij}^{TOT} = (1 - f_F(r_{ij})) V_{ij}^{ZBL} + f_F(r_{ij}) V_{ij}^{Pot.Emp.} \quad (2.1)$$

donde r_{ij} es la distancia entre los átomos $i-j$ y la función f_F es:

$$f_F = \frac{1}{1 + e^{-A_F(r_{ij}-r_C)}} \quad (2.2)$$

donde A_F controla lo abrupta que es la transición y r_C la distancia donde se produce la transición entre los dos potenciales. Los valores elegidos, recogidos en la tabla 2.2, se han escogido a partir de un análisis de los pozos de potencial. En la figura 2.4 se muestra como ejemplo la transición entre el potencial EA y ZBL para los valores indicados de los parámetros.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

Tabla 2.2: Valores de los parámetros utilizados para la función de intercalado.

Potencial	Si-Si		Si-C		C-C	
	A_F (\AA^{-1})	r_C (\AA)	A_F (\AA^{-1})	r_C (\AA)	A_F (\AA^{-1})	r_C (\AA)
Tersoff	10	0.95	14	0.95	14	0.75
EA	10	0.95	14	0.95	14	0.75
GW2	14	0.95	14	0.95	16	0.85

2.3. Cálculo de propiedades macroscópicas

Para elegir el potencial que más acertadamente reproduce las propiedades del SiC, calculamos algunas propiedades macroscópicas y configuraciones de defectos, comparando con los valores obtenidos de forma experimental o a través del método *ab initio*. Como se busca obtener resultados sobre sistemas de tamaño macroscópico sin incluir un número demasiado grande de átomos en las simulaciones y el material analizado es periódico, se aplican condiciones periódicas de contorno manteniendo el volumen constante. Esto hace que desaparezcan los efectos de superficie en el material, y mantiene constante el volumen y el número de átomos incluidos en cada simulación. De forma general paso temporal utilizado para la integración numérica de las ecuaciones del movimiento es 1 fs en *ab initio* y 0.5 fs para potenciales empíricos. A continuación se describen los procedimientos seguidos en las simulaciones realizadas para el cálculo de las diferentes propiedades.

2.3.1. Parámetro de red y energía de cohesión

Las interacciones consideradas, *ab initio* y los potenciales empíricos, tienen que reproducir adecuadamente la distancia de enlace interatómica (l_{bond}) del material estudiado.

Para obtener la longitud de enlace de equilibrio se generan celdas con diferentes valores de l_{bond} . A temperatura nula los átomos están estáticos, obteniéndose directamente los valores de presión y energía asociados a la longitud introducida ya que en la simulación los átomos no se desplazan. Mediante una interpolación de los resultados de presión frente a los valores de l_{bond} , se obtiene el valor que corresponde a presión nula. El cálculo a temperatura nula se ha realizado con potenciales empíricos tomando un $\Delta l_{\text{bond}} = 0.001 \text{ \AA}$, y en *ab initio* usando el método de bisección para reducir el

coste computacional. La energía de cohesión del sistema se lee directamente de los datos obtenidos y resulta de dividir la energía total del sistema para la longitud de enlace del equilibrio entre el número de átomos, siendo la energía necesaria para separar el sistema en sus partes.

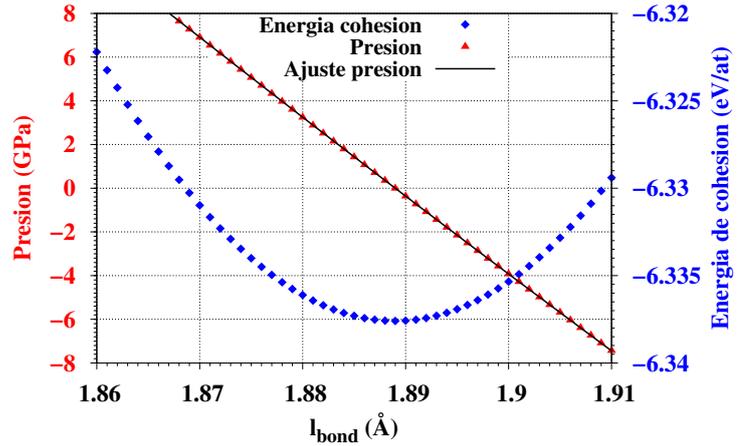


Figura 2.5: Presión y energía de cohesión de 3C-SiC potencial EA en función de l_{bond} a temperatura nula.

Para el cálculo a temperatura no nula, realizado solamente con potenciales empíricos, los átomos no están estáticos en la simulación NVT el valor de la presión fluctuará durante la evolución a temperatura constante del sistema. Para obtener un valor único de presión y energía se realiza un promedio de los valores obtenidos en los últimos pasos de la simulación. La evolución de la celda con potenciales empíricos a temperatura constante se consigue a través de reescalados de las velocidades atómicas cada 1000 pasos (500 fs) que controlan la energía cinética media de la red. En este trabajo se ha mantenido la temperatura constante durante 100000 pasos (50 ps), realizando un promedio de las propiedades sobre los últimos 50000 pasos.

Las temperaturas a las que se ha calculado la longitud de enlace para potenciales empíricos son 300 K, 1200 K, 1500 K, 1900 K y 2300 K. Este abanico de temperaturas permite conocer para simulaciones posteriores el valor de la longitud de enlace en el equilibrio necesario para llevar a cabo los cálculos a presión nula. No se muestran explícitamente en el trabajo porque son solamente un dato intermedio necesario para realizar otras simulaciones.

Tabla 2.3: Número de átomos de las superceldas para los cálculos de la longitud de enlace.

Politipo	Pot. Empíricos	<i>ab initio</i> (solo 0K)
3C	4608	360
2H	4096	360
4H	4096	480
6H	4608	360

2.3.2. Módulo de elasticidad

La ecuación de estado de Murnaghan [68] presión-volumen describe el comportamiento de un sólido sometido a una compresión o expansión para un amplio rango de valores:

$$p(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (2.3)$$

donde V_0 es el volumen de la celda con el parámetro de mínima energía, B_0 es el módulo de elasticidad o módulo de Young y B'_0 es su derivada respecto de la presión.

Para obtener los valores del módulo de elasticidad y de su derivada se ajusta la ecuación a los datos obtenidos a 0K de las simulaciones del cálculo de la longitud de enlace a temperatura nula, donde se han obtenido parejas de valores presión-volumen para los potenciales y *ab initio*. La figura 2.5 muestra un ejemplo del ajuste al conjunto de datos representado.

2.3.3. Constantes elásticas

Las propiedades elásticas relacionan las tensiones del material σ_{ij} con las deformaciones ε_{ij} producidas sobre la pieza analizada. En aproximación lineal, las constantes elásticas que dan cuenta de la relación se escriben como elementos del tensor de rigidez C de la forma:

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (2.4)$$

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

donde i, j, k, l recorren las variables espaciales. El tensor de rigidez en la forma más general se puede escribir en forma matricial como un conjunto 6×6 simétrico (21 elementos independientes). Para sistemas con simetría tetragonal, correspondiente a las celdas de simulación creadas que tienen una dirección especial marcada por la dirección de la cadena, solamente son necesarias 6 elementos para la descripción completa del sistema. Dichos elementos se denotan de la forma $C_{11} \equiv C_{1111}$, $C_{12} \equiv C_{1122}$, $C_{13} \equiv C_{1133}$, $C_{33} \equiv C_{3333}$, $C_{44} \equiv C_{2323}$, $C_{66} \equiv C_{1212}$.

Para el cálculo de las constantes elásticas, solamente realizado para los potenciales empíricos a 0K, se utiliza un código general incluido en la documentación de LAMMPS [46], que provoca una deformación en la celda unidad y mide el estrés resultante, obteniendo las constantes elásticas directamente. He modificado ese código para adaptarlo a la forma no cúbica de las celdas unidad usadas en este trabajo.

2.3.4. Temperatura equilibrio sólido-líquido

He calculado la temperatura de equilibrio entre las fases líquida y sólida (T_{sl}) para los potenciales empíricos siguiendo los pasos descritos en [69], representados esquemáticamente en la figura 2.6. Primero, con un paso temporal de 0.2 fs, se funde una celda cristalina elevándola hasta una temperatura muy superior al valor esperado de la temperatura de equilibrio, en nuestro caso 6000 K. Se mantiene el sistema 20 ps a dicha temperatura para que funda totalmente y posteriormente se reduce su temperatura hasta equilibrarla durante 14000 fs a un valor T_1 ligeramente superior a la temperatura de fusión esperada, que depende del material estudiado y del potencial empleado. En el segundo paso, la celda fundida y otra cristalina de igual tamaño se unen compartiendo el plano (1100); y se equilibra la nueva celda al valor de la temperatura T_1 durante 50 ps. Una vez el sistema está formado por dos fases a la misma temperatura se hace evolucionar al sistema, dejando superficies libres para conseguir un valor de presión nulo. De esta forma, la interfase entre líquido y cristal puede evolucionar, fundiendo cristal si la temperatura es superior a la de fusión, o cristalizando parte del líquido si es inferior. En este proceso la temperatura del sistema sólido-líquido tiende al valor de la temperatura del equilibrio, que es la temperatura de fusión. El proceso de equilibrado entre las dos fases en el paso final sucede lentamente, por lo que se mantiene la evolución durante 1.6 ns. Para algunos potenciales es necesario duplicar el tiempo si la temperatura de equilibrado elegida no es cercana al equilibrio final.

En las simulaciones se unen dos celdas con aproximadamente 8000 átomos y una forma cúbica de 45 Å, resultando en un prisma de 16000 átomos con dimensiones de $45 \times 45 \times 90$ Å. La distancia de enlace l_{bond} a la temperatura esperada de equilibrio se ha estimado mediante una extrapolación lineal de los valores obtenidos para temperaturas inferiores.

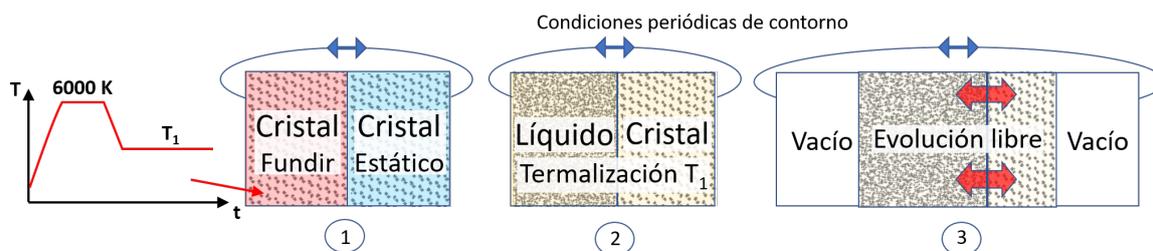


Figura 2.6: Esquema de los pasos realizados para el cálculo de la temperatura de equilibrio T_{sl} .

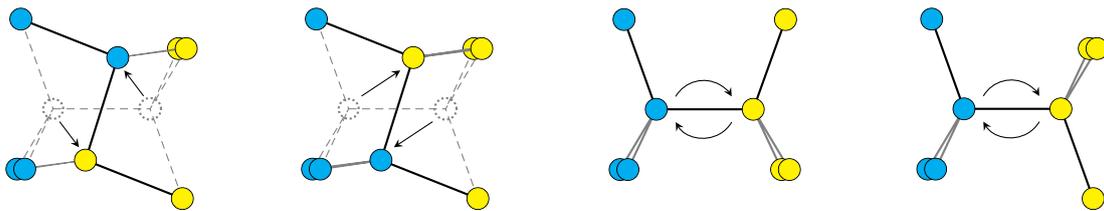
2.4. Introducción de defectos de enlace

Siguiendo el modelo del defecto de enlace (mostrado en la figura 1.3) como bloque básico de los defectos en Si [23, 24], tratamos de reproducir estructuras equivalentes en SiC teniendo en cuenta dos factores:

- Variedad atómica: En SiC los dos átomos del enlace son diferentes entre sí, por lo que el sentido de la rotación de los átomos provoca diferencias en el resultado final.
- Variedad en los enlaces: En los politipos de SiC con enlaces hexagonales no es posible introducir la rotación manteniendo la coordinación 4 de todos los átomos.

Siguiendo estas consideraciones, he generalizado el defecto de enlace permitiendo más opciones de la rotación del enlace, obteniendo tres posibles configuraciones finales:

1. BD1 (fig 2.7a): Estructura análoga al defecto de enlace en Si (mostrado en la figura 1.3), los átomos rotan de tal forma que rompen un enlace con sus vecinos y forman un enlace con el vecino suelto del otro. Cada átomo desplazado queda enlazado con un átomo de su misma especie. Solo puede darse para enlaces cúbicos.
2. BD2 (fig 2.7b): Los átomos rotan en el sentido opuesto al BD1, rompiendo dos enlaces con sus vecinos y formándolos de nuevo al enlazar con los vecinos separados del otro átomo desplazado. Cada átomo modificado queda enlazado con dos átomos de su misma especie. Solo puede darse para enlaces cúbicos.
3. BD3 (fig 2.7c y 2.7d): La pareja de átomos involucrados rotan 180 grados, rompiendo los tres enlaces con sus vecinos y enlazando con los tres del otro átomo desplazado. Cada átomo modificado queda enlazado con tres de su misma especie. Esta configuración no presenta ningún enlace deformado, sino que los átomos modificados intercambian sus posiciones. Puede aparecer en enlaces cúbicos o hexagonales. El defecto BD3 ha sido propuesto como posible defecto para explicar la facilidad de la amorfización del SiC [25].



(a) BD1 enlace cúbico. (b) BD2 enlace cúbico. (c) BD3 enlace hexagonal. (d) BD3 enlace cúbico.

Figura 2.7: Defectos de enlace en el SiC. Las flechas indican el cambio de posición en cada caso.

Con el fin de estudiar estos defectos, he creado un programa que crea las redes de los politipos e introduce los defectos mostrados en la Fig. 2.7 en posiciones elegidas por el usuario. En el apéndice F se incluye el código utilizado. Los enlaces cúbicos o hexagonales dentro de la cadena principal de los politipos no son equivalentes, diferenciándose en los enlaces de su entorno. Una clasificación de las posiciones para colocar los defectos de enlace dentro de las cadenas principales se encuentra en el apéndice C.

2.5. Generación de defectos por colisiones atómicas

Con el fin de encontrar los defectos que aparecen durante la irradiación se han simulado con potenciales empíricos los eventos principales que suceden durante una irradiación:

- Colisiones balísticas: recoils sobre átomos individuales: Con una muestra estabilizada a 300 K, modificamos la velocidad de un átomo del centro de la celda aportando una energía cinética extra con velocidad de dirección aleatoria. Hemos considerado simulaciones en las que el átomo energético inicial puede ser Si o C.
- Transferencia simultánea: recoils de varios átomos. El procedimiento es similar a los recoils individuales, modificando en este caso la velocidad de 2 u 8 átomos vecinos entre sí, dejando evolucionar la simulación hasta que la energía se reparte a toda la red. Los grupos se han elegido de 2 y 8 átomos de tal forma que los defectos producidos no sean demasiado extensos para poder analizarlos sistemáticamente, y además contienen el mismo número de átomos de cada especie por lo que no es necesario diferenciar grupos centrados en elementos diferentes.

Cuando en estos tipos de simulación se aporta energía a un átomo o grupo de átomos se deja evolucionar el sistema hasta que la energía cinética máxima del sistema desciende por debajo de 0.5 eV, instante en el que se considera que la energía aportada al átomo se ha distribuido en la red. Después se obtiene la configuración de la red y se relaja por gradientes conjugados hasta alcanzar un mínimo en la energía de la red [70].

Los valores de las energías iniciales de los átomos se basan en estudios previos de la energía umbral de desplazamiento en SiC [71] para recoils individuales y colectivos. Los valores empleados se recogen en la tabla 2.4. Con el objetivo de elaborar una estadística suficientemente amplia he realizado 1000 simulaciones para cada politipo considerado, número y especie de los átomos energéticos y energía aportada, variando en cada simulación las direcciones de las velocidades de forma aleatoria.

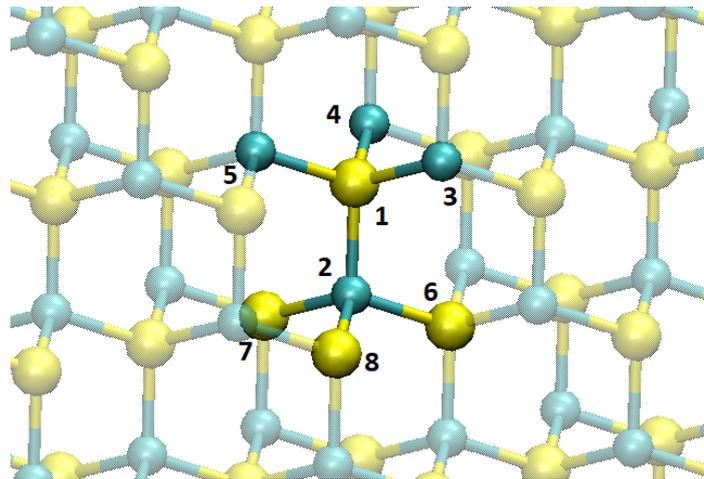


Figura 2.8: Posición inicial de los átomos energéticos.

Tabla 2.4: Energías elegidas para las simulaciones de recoils y grupos

Recoils		Grupos	
Átomo energético C	Átomo energético Si	2 átomos energéticos	8 átomos energéticos
60 y 80 eV	40 y 60 eV	20, 40 y 60 eV/átomo	10, 15 y 20 eV/átomo

2.6. Caracterización de los defectos

Cada celda de simulación con la red desordenada se relaja mediante gradientes conjugados. La configuración atómica resultante se caracteriza por los métodos que se describen a continuación.

2.6.1. Caracterización energética: Energía de formación

La forma más simple de diferenciar defectos entre sí es por su energía de formación E_f , que es la diferencia entre la energía la red con el defecto y la equivalente a los átomos que lo forman si estuvieran en una red perfectamente ordenada. La expresión general para un defecto con carga Q y n_i átomos extra de cada elemento i viene dada por [72]:

$$E_f(Q, \epsilon_F) = E_{def}^{SC}(Q) - \left\{ E_{perf}^{SC}(0) + \sum_i n_i \mu_i - Q(\epsilon_F + \epsilon_V) \right\} + E_{corr} \quad (2.5)$$

donde $E_{def}^{SC}(Q)$ es la energía de la supercelda con el defecto cargado, a la que hay que descontar la energía de los átomos involucrados en sus posiciones de red perfecta $E_{perf}^{SC}(0) + \sum_i n_i \mu_i$ y la energía de los electrones que se quitan o se añaden $Q(\epsilon_F + \epsilon_V)$ donde ϵ_V es la energía del borde de la banda de valencia, ϵ_F es la energía del nivel de Fermi con respecto al borde de la banda de valencia y E_{corr} son correcciones electrostáticas que hay que realizar en caso de considerar defectos cargados [72, 73] puesto que al utilizar condiciones periódicas de contorno las réplicas periódicas del defecto interactúan con él [74, 75]. Cuando se considera una posible carga en el defecto de la red es necesario el uso de técnicas *ab initio*. Con el simulador VASP se determina dicha energía de interacción electrostática mediante la inclusión del comando LDIPOL.

A la hora de clasificar y agrupar los defectos, asumimos que aquellos que tienen la misma energía de formación corresponden a defectos idénticos o equivalentes. La caracterización energética permite obtener una idea cualitativa de la probabilidad de aparición de dicho defecto por procesos termodinámicos, ya que para mayores energías de formación es en general más difícil su formación son menos estables.

En el caso de calcular las energías de formación a partir de potenciales empíricos debemos restringirnos a defectos sin carga puesto que en los potenciales empíricos desaparece la descripción del sistema electrónico, por lo tanto no es necesario realizar correcciones. Para defectos sin exceso ni defecto de átomos se puede calcular como la diferencia de energías entre la supercelda con defecto y una equivalente perfectamente ordenada.

2.6.2. Caracterización estructural

La caracterización de las estructuras modificadas como acumulación de defectos puntuales se ha realizado a partir de una adaptación al SiC de un procedimiento de análisis del Grupo de Investigación, mostrado esquemáticamente en la figura 2.9. Este procedimiento compara las posiciones finales de la celda con defectos con las de una red perfecta y asigna a cada átomo una posición de red perfecta si la distancia entre ellos es menor de 0.55 Å. Una vez asignadas las posiciones de red se buscan los átomos que no tengan posición de red asociada, los intersticiales (C_i y Si_i); las posiciones de red vacías, las vacantes (V_C y V_{Si}); y los átomos en posición de antisitio (Si_C y C_{Si}). Por último los defectos encontrados se asocian entre sí en grupos si se encuentran a distancias menores de 2.9 Å.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

En la aplicación a la celda con defectos del procedimiento anterior se realiza un recuento del número y tipo de los defectos puntuales que aparecen y su distribución en grupos. Necesariamente, si dos defectos de celdas diferentes son equivalentes, el número de cada tipo de defecto puntual asociado debe ser el mismo, compartiendo entre ellos una etiqueta que identifica el daño generado en cada celda.

En el análisis de las configuraciones finales se han representado las coordenadas atómicas con el software Visual Molecular Dynamics (VMD) [76] para visualizar las configuraciones de interés.

Incluyendo la energía de formación, la estructura de la etiqueta utilizada es:

$$(E_f, n^\circ C_i, n^\circ Si_i, n^\circ V_C, n^\circ V_{Si}, n^\circ Si_C, n^\circ C_{Si}, n^\circ Grupos)$$

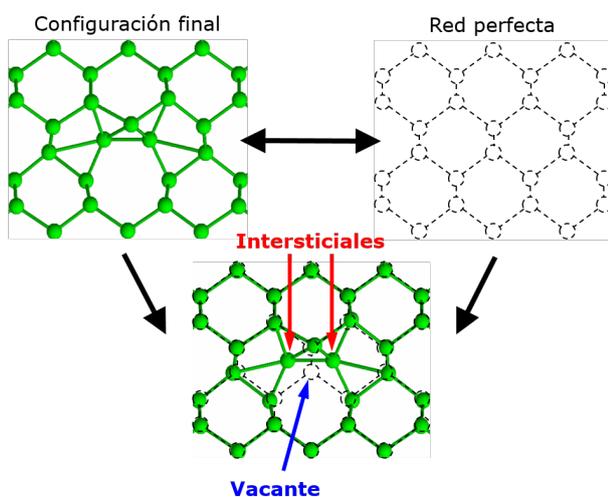


Figura 2.9: Esquema del funcionamiento del programa de identificación de defectos.

2.6.3. Caracterización de la estabilidad

Las vibraciones atómicas debidas a la temperatura pueden hacer que una configuración de defectos se transforme en otra, se convierta en defectos más pequeños, o incluso llegue a reordenarse si el número total de átomos involucrados es igual a los necesarios para formar una red perfecta. En los análisis de los procesos de evolución, es necesario que los átomos se muevan libremente a una temperatura dada. Cuanto mayor es el valor de la temperatura más probable es que la agitación térmica modifique la estructura del defecto en un tiempo asumible de simulación. Para caracterizar la evolución de los defectos a partir potenciales empíricos hacemos evolucionar 10 celdas con un solo defecto en su interior a una temperatura constante de 2300 K (controlada por reescalados de las velocidades). El valor de la temperatura es cercano a los valores del equilibrio sólido-líquido para acelerar la dinámica de la red. Utilizar 10 celdas diferentes para cada defecto permite observar diferentes evoluciones y obtener una primera estimación del proceso de reestructuración y del tiempo de vida medio. También se pueden llevar a cabo simulaciones de dinámica molecular a temperatura constante a partir de *ab initio* con el mismo objetivo, en las que mallado del espacio recíproco se reduce al punto Gamma con el fin de minimizar el coste computacional y se mantiene la temperatura constante con el termostato Nosé-Hoover [77, 78, 79].

Durante la simulación a temperatura constante se monitoriza la energía potencial de los átomos desordenados, conociendo así el instante en el que su energía potencial varía y el defecto se transforma en otra configuración. En algunos casos también se han visualizado las configuraciones que aparecen durante la evolución para identificar los mecanismos de reordenación atómica.

Un valor utilizado para caracterizar la estabilidad de un defecto es el tiempo de vida promedio del mismo en función de la temperatura [80, 81, 82]. Está asociado a las trayectorias de reordenación y las fluctuaciones asociadas a la vibración térmica y por lo tanto es un proceso estadístico que se debe evaluar en una colectividad de defectos del mismo tipo. Si en una evolución a temperatura constante T se representa la población de defectos N_D en función del tiempo de la simulación t , se obtiene una función exponencial decreciente, caracterizada por la vida media $\tau(T)$ a la temperatura de la relajación.

$$N_D(t) = N_D(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right) \quad (2.6)$$

Una vez calculada la vida media para diferentes temperaturas, obtenemos la energía de activación E_a para la reestructuración del defecto analizado mediante un ajuste a la ecuación propuesta por Svante Arrhenius [83]:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.7)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y τ_0 un prefactor temporal, que es esperable que sea del orden del periodo de las vibraciones térmicas de los átomos del cristal.

2.6.4. Caracterización electrónica

Con la aparición de un defecto puntual en la red se rompe la simetría del sistema, provocando que las propiedades electrónicas en un entorno del mismo sean diferentes. Las diferencias principales en las características electrónicas son la posible acumulación de carga en el defecto y la modificación de las bandas de estados del cristal. Para realizar estos cálculos solo es posible utilizar simulaciones *ab initio*.

2.6.4.1. Diagrama de bandas

La representación de los estados electrónicos en el espacio recíproco se realiza en trayectorias que conectan puntos con alta simetría. En la figura 2.10 se representan los puntos de simetría de la red recíproca cúbica (3C-SiC) y hexagonal (2H-SiC). Los estados electrónicos de la red en los puntos de la red recíproca se obtienen con *ab initio* mediante un cálculo electrónico sobre una red previamente relajada por gradientes conjugados.

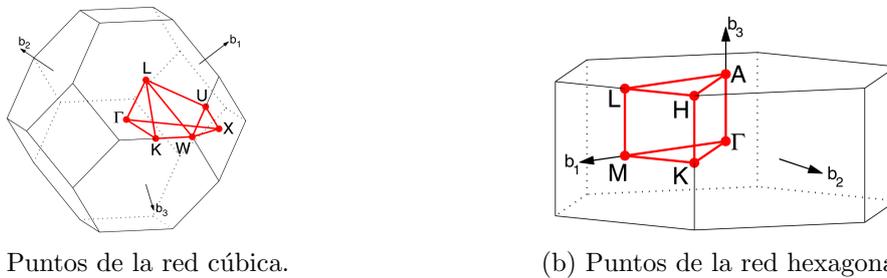


Figura 2.10: Puntos de simetría de las redes recíprocas de las estructuras cristalinas. Para la visualización de los caminos en la zona de Brillouin se ha utilizado la herramienta online SeeK-path [84, 85].

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

Cuando se realiza el diagrama de bandas en una supercelda con un volumen superior a la celda primitiva del cristal, el volumen de la zona de Brillouin es menor que el asociado a la celda primitiva. Como consecuencia el volumen del espacio recíproco se encuentra replegado y no se reproduce la estructura de bandas de forma directa, como se muestra esquemáticamente en la figura ???. Para interpretar correctamente la estructura de bandas de una supercelda se realiza un procedimiento de «desdoblamiento» denominado *band unfolding*. En este trabajo el proceso de desdoblamiento de las bandas se ha realizado a través del software VASPKIT [86].

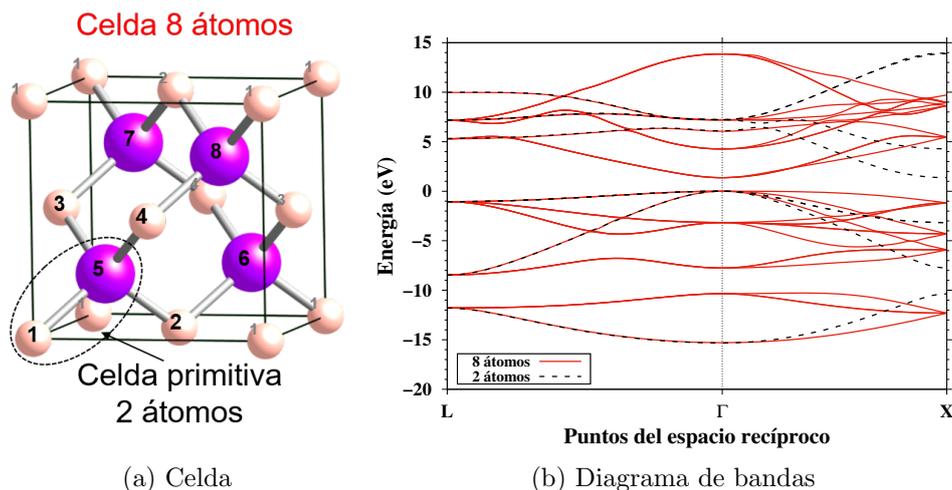


Figura 2.11: Ejemplo del error obtenido por el replegado en el diagrama de bandas para una supercelda de 8 átomos en 3C-SiC.

En la figura 2.11 se muestra la deformación de las bandas por el replegado al aumentar el tamaño de la celda, apareciendo además un GAP directo en el punto Gamma cuando en la red de SiC el GAP es indirecto.

Es bien conocido en el ámbito de las simulaciones *ab initio* que la Teoría del Funcional de la Densidad con potenciales PAW subestima el GAP en semiconductores [87] y es necesario la implementación de funcionales híbridos que reproduzcan mejor los efectos de intercambio y correlación para obtener valores más cercanos a los experimentales. Por lo tanto es necesario tratar con precaución los valores obtenidos en dichos cálculos.

2.6.4.2. Estados de carga

De la expresión de la energía del defecto cargado 2.5 se pueden obtener los niveles de transición de carga, que son los valores del nivel de Fermi para los que la energía de formación de dos estados de carga diferente coinciden [72].

$$\epsilon(q_2/q_1) = \frac{E_f(q_1) - E_f(q_2)}{q_2 - q_1} - \epsilon_V \quad (2.8)$$

De esta forma se puede determinar cuál es el estado de carga más favorable para el defecto en función de la posición del nivel de Fermi. El estado de carga de un defecto está asociado con los niveles electrónicos que aparecen en el gap por la deformación de la red perfecta, por lo que el estudio de los niveles de transición permite conocer la posición de los mismos dentro del gap.

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados para la selección el potencial empírico. Posteriormente se analizan los eventos de irradiación con los potenciales elegidos para entender si el par de antisitios se puede formar y por último se caracterizan los defectos encontrados en la irradiación.

3.1. Selección del potencial empírico

Hemos utilizado los potenciales empíricos de la sección 2.2.2.1 para evaluar propiedades termodinámicas del SiC así como la descripción que hacen de los defectos de enlace. Utilizaremos esta información para realizar la selección de los potenciales más adecuados, evaluando así tanto bondad en la descripción macroscópica como la precisión en la estabilidad de defectos puntuales.

3.1.1. Propiedades termodinámicas

Para los diferentes potenciales empíricos y los cuatro politipos se han calculado las propiedades macroscópicas de parámetro de red, energía de cohesión, módulo de elasticidad, constantes elásticas y temperatura de equilibrio sólido líquido siguiendo las técnicas de la sección 2.3. Los resultados obtenidos y su comparación con valores experimentales de la bibliografía y calculados por métodos *ab initio* se resumen en las tablas 3.1 para 3C, 3.2 para 2H, 3.3 para 4H y 3.4 para 6H. En aquellas propiedades de las que se han encontrado varios valores experimentales se indica el rango entre el máximo y el mínimo.

Para evaluar la precisión de un potencial para reproducir las propiedades termodinámicas del material, se tienen en cuenta las propiedades para las que ha sido ajustado en su construcción y aquellas para las que no, mostrando así las bondades o carencias del mismo. La medida cuantitativa de la corrección de los potenciales se ha realizado a partir del promedio de los errores relativos de las propiedades calculadas respecto de los valores usados como referencia, obteniendo una tendencia común en todos los potenciales.

Como se puede ver en las tablas 3.1 a 3.4, de forma general se encuentra un acuerdo muy bueno de todos los potenciales en los parámetros de red, la energía de cohesión y el módulo de elasticidad. Este acuerdo se justifica en base a que dichas propiedades se han utilizado en el ajuste de los parámetros libres de los potenciales. Las constantes elásticas también son algunos de los valores utilizados para ajustar los potenciales en algunos de los casos, por lo que también es razonable que se correspondan con los valores experimentales de forma aproximada.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.1: Resultados obtenidos de las propiedades macroscópicas para 3C-SiC. Los colores son para facilitar la comparación en los errores: más intensidad indica mayor error.

Politipo 3C								
Propiedades	EdipA	EdipB	EA	GW	GW2	Vashishta	Tersoff	Exp
a (Å)	3.119	3.085	3.083	3.083	3.083	3.082	3.055	3.082 ^a
c (Å)	7.639	7.556	7.551	7.552	7.552	7.549	7.484	7.550 ^a
T_{sl} (K)	2214	1998	3141	2953	3369	2771	2893	2813 ^b
E_0 (eV/at)	-6.359	-6.338	-6.339	-6.412	-6.412	-6.340	-6.165	-6.34 ^c
B (GPa)	223.6	226.3	224.3	234.6	234.6	225.2	224.6	225-250 ^d
B'	1.053	0.518	4.053	4.030	4.030	5.996	4.353	3.920 ^e
C_{11} (GPa)	475	439	504	343	343	403	534	502 ^f
C_{12} (GPa)	104	126	104	193	193	138	86	95 ^f
C_{13} (GPa)	92	112	64	167	167	134	53	–
C_{33} (GPa)	487	453	544	369	369	408	566	565 ^f
C_{44} (GPa)	174	142	160	49	49	128	192	169 ^f
C_{66} (GPa)	186	156	200	75	75	133	224	203 ^f
Error (%)	20.9	27.5	3.9	14.8	17.7	17.0	5.1	

^a Ref [88].

^b Ref [89].

^c Refs [90, 91].

^d Refs [1, 92, 93].

^e Calculado *ab initio* este trabajo.

^f Ref [94].

Tabla 3.2: Resultados obtenidos de las propiedades macroscópicas para 2H-SiC. Los colores son para facilitar la comparación en los errores: más intensidad indica mayor error.

Politipo 2H								
Propiedades	EdipA	EdipB	EA	GW	GW2	Vashishta	Tersoff	Exp
a (Å)	3.119	3.085	3.082	3.083	3.083	3.064	3.055	3.081 ^a
c (Å)	5.09	5.04	5.03	5.03	5.03	5.00	4.99	5.03-5.04 ^a
T_{sl} (K)	2188	1979	3155	2954	3370	2665	2886	2813 ^b
E_0 (eV/at)	-6.359	-6.337	-6.339	-6.412	-6.412	-6.321	-6.165	–
B (GPa)	223.2	237.7	223.6	233.8	233.8	234.3	224.6	220 ^c
B'	0.997	1.147	4.262	4.241	4.241	8.382	4.353	3.969 ^d
C_{11} (GPa)	474	437	487	324	324	415	523	–
C_{12} (GPa)	104	129	121	212	212	158	96	–
C_{13} (GPa)	92	112	64	167	167	151	53	–
C_{33} (GPa)	487	453	544	369	369	377	566	–
C_{44} (GPa)	174	142	160	49	49	126	192	–
C_{66} (GPa)	185	154	183	56	56	129	214	–
Error (%)	32.9	33.8	6.3	3.8	8.7	39.2	4.2	

^a Refs [88, 95].

^b Ref [89].

^c Ref [1].

^d Calculado *ab initio* este trabajo.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.3: Resultados obtenidos de las propiedades macroscópicas para 4H-SiC. Los colores son para facilitar la comparación en los errores: más intensidad indica mayor error.

Politipo 4H								
Propiedades	EdipA	EdipB	EA	GW	GW2	Vashishta	Tersoff	Exp
a (Å)	3.1188	3.0847	3.0825	3.0830	3.0830	3.0766	3.0554	3.0798 ^a
c (Å)	10.186	10.075	10.067	10.069	10.069	10.048	9.979	10.082 ^a
T_{sl} (K)	2215	2008	3146	2950	3360	2715	2916	2813 ^b
E_0 (eV/at)	-6.359	-6.338	-6.339	-6.412	-6.412	-6.325	-6.165	–
B (GPa)	223.2	226.3	223.6	233.8	233.8	219.3	224.6	220 ^c
B'	0.997	0.518	4.262	4.241	4.241	6.522	4.353	3.974 ^d
C_{11} (GPa)	474	437	527	320	320	410	523	501-513 ^c
C_{12} (GPa)	105	129	109	216	216	145	96	100-116 ^c
C_{13} (GPa)	92	112	65	167	167	151	53	52 ^e
C_{33} (GPa)	487	453	544	369	369	455	566	541-553 ^c
C_{44} (GPa)	174	142	160	49	49	139	192	152-166 ^c
C_{66} (GPa)	185	154	181	52	52	132	213	–
Error (%)	21.3	26.8	4.5	15.5	18.4	17.7	5.1	

^a Ref [96].

^b Ref [89].

^c Refs [1, 97].

^d Calculado *ab initio* este trabajo.

^e Ref [1].

Tabla 3.4: Resultados obtenidos de las propiedades macroscópicas para 6H-SiC. Los colores son para facilitar la comparación en los errores: más intensidad indica mayor error.

Politipo 6H								
Propiedades	EdipA	EdipB	EA	GW	GW2	Vashishta	Tersoff	Exp
a (Å)	3.1188	3.0847	3.0825	3.0830	3.0830	3.0783	3.0554	3.0805 ^a
c (Å)	15.279	15.112	15.101	15.104	15.104	15.080	14.969	15.115 ^a
T_{sl} (K)	2210	1990	3172	2950	3372	2734	2866	2813 ^b
E_0 (eV/at)	-6.358	-6.338	-6.339	-6.412	-6.412	-6.330	-6.165	–
B (GPa)	224.3	226.3	223.6	233.8	233.8	221.2	224.6	220 ^c
B'	1.193	0.518	4.262	4.241	4.241	6.348	4.353	4.013 ^d
C_{11} (GPa)	474	436	485	319	319	408	523	480-524 ^c
C_{12} (GPa)	105	129	123	218	218	143	96	100-117 ^c
C_{13} (GPa)	92	112	66	167	167	145	53	43-61 ^c
C_{33} (GPa)	487	453	544	369	369	440	566	546-577 ^c
C_{44} (GPa)	174	142	160	49	49	135	192	157-173 ^c
C_{66} (GPa)	184	154	181	50	50	132	213	–
Error (%)	29.0	38.9	7.7	27.4	31.1	28.9	5.1	

^a Ref [96].

^b Ref [89].

^c Refs [1, 97].

^d Calculado *ab initio* este trabajo.

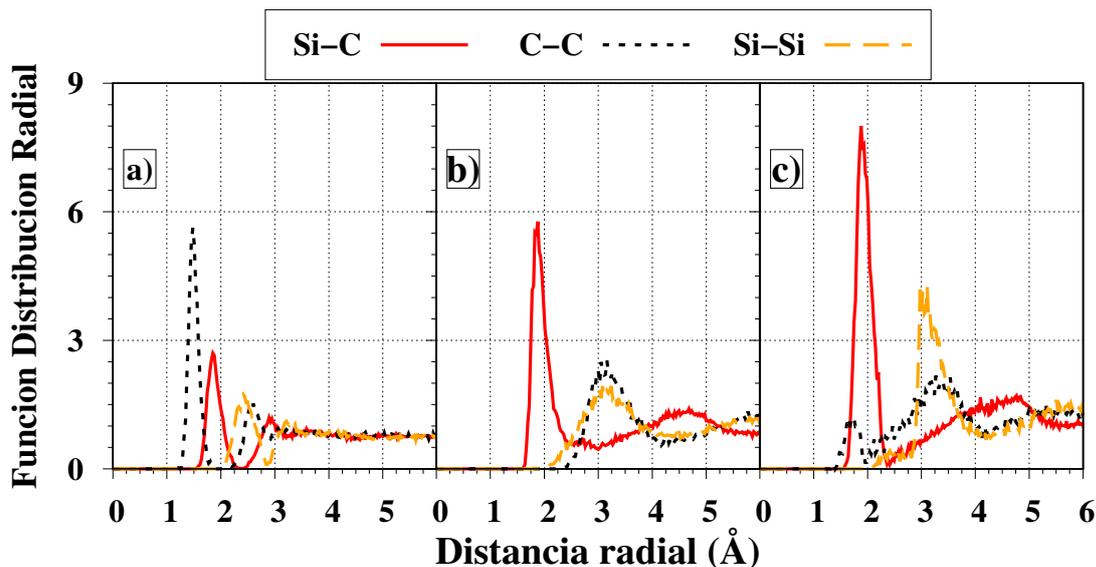


Figura 3.1: Diferentes comportamientos de la función de distribución radial en SiC fundido para los potenciales empíricos.

La temperatura de equilibrio líquido sólido se corresponde con la experimental para los potenciales Vashishta y Tersoff, destacando los potenciales EDIP con una temperatura muy inferior a la esperada. El potencial GW y su modificación GW2 son idénticos en las propiedades calculadas a temperatura nula, ya que la modificación de las funciones de corte no provoca ningún cambio en el mínimo del potencial (figura 2.3). La diferencia entre los dos potenciales aparece cuando se analiza su comportamiento a altas temperaturas. La modificación GW2 presenta una temperatura de equilibrio sólido líquido más elevada que el potencial original, debido probablemente a la interacción a mayor distancia entre parejas Si-Si introducida al modificar la distancia de corte del potencial. Durante el cálculo de la temperatura de equilibrio sólido se ha tenido en cuenta que SiC fundido no forma un estado líquido estequiométricamente idéntico al estado cristalino, sino que se separa en dos fases diferentes: una líquida rica en Si y elementos sólidos formados por C[2]. Para comprobar la eficacia de los potenciales para reproducir este hecho hemos calculado la función de distribución radial en el líquido, es decir, la probabilidad de encontrar un átomo en función de la distancia radial medida desde otro. En la figura 3.1 se representan los tres tipos de comportamientos encontrados. En la figura 3.1a) observa que el primer pico corresponde a la probabilidad de encontrar un átomo de C cerca de otro C (enlace C-C). La distancia ~ 1.5 Å a la que aparece se corresponde con la distancia entre dos átomos de C en diamante [98]. Los primeros vecinos de los átomos de Si son en su mayoría átomos de C a la distancia aproximada a la que se encuentran en la fase cristalina ~ 1.9 Å, y las relaciones entre Si aparecen a distancias similares a segundos vecinos en el SiC, concluyendo que efectivamente existe la segregación esperada. Los potenciales EDIP A, EDIP B, EA y Tersoff se comportan de esta forma. El comportamiento del modelo 3.1b), asociado al potencial Vashishta es completamente opuesto, ya que el primer pico corresponde a primeros vecinos de la otra especie a la misma distancia que se observaría en la fase cristal. En este potencial no se observa segregación, siendo la fase líquida homogénea. La función de distribución del tipo 3.1c) aparece con los potenciales GW y GW2, que se parece en gran medida al fluido homogéneo aunque una pequeña proporción de átomos de C aparecen como primeros vecinos entre sí, generando una pequeña segregación.

En las tablas 3.1 a 3.4 se observa que los potenciales con menor error en todos los politipos son EA y Tersoff, mientras que EDIP son los que más error tienen. Los potenciales GW, GW2 y Vashishta también presentan un error elevado.

3.1.2. Caracterización de defectos de enlace

En la relajación de las generalizaciones del defecto de enlace descritas en la sección 2.4 se han obtenido resultados similares para las diferentes posiciones de los defectos en la cadena principal, llegando a configuraciones idénticas y energías de formación muy parecidas entre sí. Los resultados se resumen en la tabla 3.5. Usando *ab initio* como referencia se obtienen conclusiones en base al tipo defecto relajado:

- De forma general, el defecto BD1 se reordena, obteniendo al final de la relajación la red perfecta o casi perfecta. En los potenciales EA, GW y Tersoff se mantiene una configuración donde el C está en la posición inicial pero el Si ha alcanzado una posición muy cercana a la red ordenada.
- Para el defecto BD2 los comportamientos son más diferentes. En general el defecto se relaja a una posición similar a un defecto BD3. En el caso de los potenciales GW y GW2 el defecto no se recoloca, pero se deforma al aparecer una distancia mayor en los enlaces Si-Si que en los C-C. Con el potencial Vashishta se recupera la red perfecta.
- En el defecto BD3 el comportamiento general indica una posición estable cercana, diferenciándose en que los enlaces Si-Si aumentan hasta 2,1-2,3 Å y los de C disminuyen hasta 1,5-1,7 Å respecto del 1,9 Å de la red perfecta, deformando el entorno cercano del defecto. Esta deformación se puede explicar por la diferente interacción de los elementos, ya que cuando se encuentran aislados, la distancia de enlace en Si zinc-blenda es mayor que la presente en SiC, y esta a su vez es mayor que la del C en fase diamante (también zinc-blenda). El potencial Vashishta es el único que presenta un estado final diferente, con el C en la posición de red ordenada y el Si en una posición intersticial que se puede interpretar como «empujado» por el C en su reordenación. Las energías de formación obtenidas son en general inferiores al valor de *ab initio*, excepto para los potenciales GW que es superior.

La referencia para los comportamientos, las relajaciones con *ab initio*, indican que para los defectos BD1 y BD3 la tendencia general de los potenciales empíricos es correcta, obteniendo unas longitudes de enlace en el BD3 de 2.21 Å para Si-Si y 1.65 Å para C-C. Para el BD2 se ha obtenido una configuración estable de forma estática, comportamiento observado en los potenciales GW. En dinámica *ab initio* el defecto BD2 se transforma en BD3 en menos de 800 ps a 2300 K, indicando que BD2 es un estado meta-estable (presenta un mínimo local pero con poca barrera de energía para pasar a BD3). La energía de formación obtenida para el BD3 concuerda con la bibliografía: 5.45 eV en [33], 5.9 eV en [99].

A partir de estos resultados, se pueden sacar varias conclusiones sobre los defectos de enlace:

- El defecto BD1 no es estable. El modelo del defecto de enlace no puede funcionar en SiC porque el elemento fundamental no se puede reproducir, es necesario encontrar otro defecto.
- De forma estática solo los potenciales GW y GW2 mantienen la configuración estable, pero en dinámica debe relajarse a BD3 como sucede en *ab initio* y de forma estática en el resto de potenciales.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.5: Resultados de las relajaciones de los defectos de enlace con potenciales empíricos y *ab initio*. El color verde indica que el defecto introducido se mantiene, el naranja indica que la configuración final está deformada por la pérdida de un enlace, el azul marca que la configuración final es la relativa a otro defecto y sin color indica que el resultado final es la red ordenada.

M. Simulación	BD1	BD2	BD3	E_f BD3 (eV)
<i>ab initio</i> (Q=0)	Red Perfecta	BD2 (*)	BD3	5,37
Edip A	Red Perfecta	BD3	BD3	4,00
Edip B	Red Perfecta	BD3	BD3	3,45
EA	BD1	BD3	BD3	2,41
GW	BD1	BD2	BD3	6,74
GW2	Red Perfecta	BD2	BD3	7,21
Vashista	Red Perfecta	Red Perfecta	$V_{Si} + I_{Si}$	–
Tersoff	BD1	BD3	BD3	3,72

* Aunque es estable de forma estática en *ab initio*, se han hecho simulaciones de DM *ab initio* a 2300 K y se relaja en tiempos inferiores a 800 fs a BD3, lo que indica que en *ab initio* el BD2 es pseudoestable.

- El defecto BD3 es estable, y además las configuraciones BD2 en algunos casos se ordenan en dicha distribución, por lo que es de esperar que sea estable con alguno de los potenciales incluso a temperatura no nula.

3.1.3. Selección final

A partir de los estudios anteriores:

- El potencial Vashishta no reproduce bien las propiedades termodinámicas ni los resultados *ab initio* de las configuraciones finales en las relajaciones por lo que queda descartado.
- Los potenciales EDIP son los que mayor error presentan en las propiedades termodinámicas, y no hay ningún comportamiento en los defectos puntuales que indique que van a dar resultados diferentes a otros potenciales, por lo que también los descartamos.
- Los resultados obtenidos de las propiedades termodinámicas para los potenciales GW y GW2 indican que su descripción no es suficientemente acertada. Como GW2 reproduce las configuraciones de los defectos de enlace en *ab initio* y el potencial GW es generalmente está optimizado para describir defectos y es usado habitualmente en estudios de irradiación [57], se conserva el potencial GW2 en estudio posterior.
- Los potenciales EA y Tersoff han sido los más eficientes en la descripción de las propiedades macroscópicas del material, y también reproducen de forma aproximada el comportamiento de los defectos de enlace analizados, considerándose acertados en la descripción del SiC.

Por todo lo anterior, los potenciales empíricos elegidos son: Tersoff, EA y GW2.

Como no se ha observado dependencia de los defectos con el politipo en el que se alojan, restringimos el estudio a los politipos 3C y 2H, reduciendo así el número de politipos en los que es necesario realizar las simulaciones mientras conservamos los dos tipos de enlace en la dirección principal. Además, los politipos 4H y 6H son combinaciones de enlaces cúbicos y hexagonales en la dirección principal, por lo que pueden verse como combinaciones de los politipos 3C y 2H.

3.2. Defectos generados en eventos de irradiación

A continuación se describen los resultados obtenidos para las simulaciones propuestas en la sección 2.5 para reproducir el daño generado en eventos de irradiación. Las superceldas utilizadas para la generación del daño cuentan con 53460 átomos para 3C y 51840 átomos para 2H con un tamaño medio de arista de 80 Å. En total se han simulado 60000 sucesos independientes repartidos entre tres potenciales empíricos (Tersoff, EA, GW2) y realizados en dos politipos (3C y 2H), para los que se ha empleado un tiempo de 19 días utilizando al completo un cluster del Grupo de Investigación que cuenta con 14 nodos, cada uno de los cuales tiene 2 procesadores de 4 cores cada uno (8 cores en total por nodo), y una memoria RAM de 8 GB.

3.2.1. Probabilidad de generación de defectos

Para cada potencial se han realizado estadísticas analizando el tipo de átomos involucrados en los defectos. Los resultados de estas estadísticas se recogen en la tabla 3.6. También se han estudiado, para conocer la probabilidad de formación del BD3, las estadísticas de creación de antisitios en cada uno de los casos, recopiladas en la tabla 3.7.

Tabla 3.6: Poblaciones de los defectos en %.

	Tersoff		EA		GW2	
	Recoils	Grupos	Recoils	Grupos	Recoils	Grupos
Sin defectos	19.6	7.5	29.5	29.1	19.3	10.2
Más C desplazados	64.5	77.3	50.1	51.7	71.8	87.8
Más Si desplazados	1.5	2.4	3.3	1.2	1.6	0.3
Mismo número de desplazados	14.5	12.9	17.1	18.0	7.3	1.7

De las estadísticas se comparan los diferentes comportamientos de los potenciales empíricos, donde se pueden destacar algunos comportamientos generales y diferencias entre ellos.

En los resultados generales (tabla 3.6) se observa una mayor facilidad de creación de defectos a partir del desplazamiento de C, ya que el número de defectos en los que se involucran más átomos de Si que de C es muy reducido. En lo relativo al número de antisitios (tabla 3.7), es más probable encontrar un Si en posición de un C que el defecto inverso lo que también justifica en mayor número de C desplazados. Estos resultados concuerdan con estudios previos realizados en simulaciones de implantación de energías más elevadas (keV) [66, 67, 100, 101].

Respecto a las diferencias, el número de simulaciones sin defecto es mucho mayor en el potencial EA que en los otros. Además, el potencial GW2 provoca un número de defectos de C muy superior a los otros dos potenciales, comportamiento ya observado en la bibliografía [67]. La diferencia entre los defectos generados por recoils individuales y los grupos es importante en Tersoff y GW2, donde con recoils individuales se han obtenido más configuraciones sin defectos, mientras que en el potencial EA no hay diferencias significativas en los resultados obtenidos con los dos métodos.

En la probabilidad de formación de antisitios (tabla 3.7) destaca el potencial EA como el potencial en el que más aparecen, dominando los antisitios Si_C como defecto principal e incluyendo entre ellos un número no despreciable de defectos BD3. Para el potencial Tersoff la generación es similar pero con menor probabilidad, apareciendo también pares de antisitios, y GW2 se encuentra en el extremo opuesto, siendo la población de defectos BD3 totalmente

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.7: Porcentajes de antisitios sobre el total de las simulaciones.

	Tersoff		EA		GW2	
	Recoils	Grupos	Recoils	Grupos	Recoils	Grupos
BD3 aislado	0.13	0.56	1.01	6.54	0.01	0.03
BD3 + Otros defectos	0.56	1.98	0.54	4.28	0.03	0.16
C_{Si} + Otros defectos	1.04	4.30	2.36	14.12	0.09	0.39
Si_C + Otros defectos	9.06	10.43	8.91	25.83	3.53	3.58

despreciable. Como ya se ha mencionado anteriormente los antisitios Si_C dominan sobre los C_{Si} , siendo una población superior a la obtenida para el BD3. En este caso, aparece una clara diferencia en los mecanismos de formación, siendo más probable generar un antisitio o un BD3 en los dañados generados por grupos de recoils (*thermal spike*) que con recoils individuales por tratarse de reordenaciones locales de la red.

3.2.2. Tipología de defectos generados

La primera clasificación de los defectos producidos se ha realizado a partir de se energía de formación, que se han clasificado a través de histogramas en los diferentes tipos de recoils cada uno de los politipos y potenciales, los cuales se representan en las figuras 3.2 para el potencial Tersoff, 3.3 para el potencial EA y 3.4 para el potencial GW2.

De forma general el comportamiento es similar en los tres potenciales. En los histogramas se observan picos muy poblados a determinadas energías, que indican que se han producido de forma recurrente estructuras con energías de formación muy similares. Las configuraciones finales se han analizado con el programa de identificación de defectos, y dentro de cada pico del histograma se ha obtenido una estadística de los defectos incluidos en los intervalos elegidos. El defecto más abundante en cada pico se indica en la representación del histograma. Para energías inferiores a 5 eV los picos observados están muy definidos, indicando que los defectos producidos se distribuyen en niveles casi discretos, dentro de los cuales la mayoría de los defectos presentan una estructura equivalente. A energías superiores a 5 eV aparecen en todos los potenciales una distribución más homogénea de energías, indicativo de una mayor variedad en las configuraciones obtenidas.

Además de los niveles discretos a energías bajas, en todos los histogramas aparece una acumulación de defectos en torno a 7 eV. Se observa también el efecto del átomo energético en los recoils individuales, obteniendo poblaciones de defectos a diferentes energías según hayan sido generados por recoils de C o de Si.

En el potencial Tersoff los defectos predominantes son los C intersticiales, observados en posiciones tetraédrica (crea 4 enlaces en distribución tetraédrica, figura 3.5a) y hexagonal (se encuentra en el medio de un hexágono, figura 3.5b), los cuales se acumulan dando lugar a defectos para un amplio rango de valores de energía. A energías bajas los C_i se encuentran muy cercanos a la vacante que generan, y para recoils múltiples se observan BD3; que también aparecen combinados con C intersticiales a energías superiores.

Para el potencial EA a bajas energías aparece muy repetido el defecto BD3. Para energías de formación mayores aparecen por vacantes e intersticiales, donde dominan los desplazamientos de los C cúbicos y hexagonales.

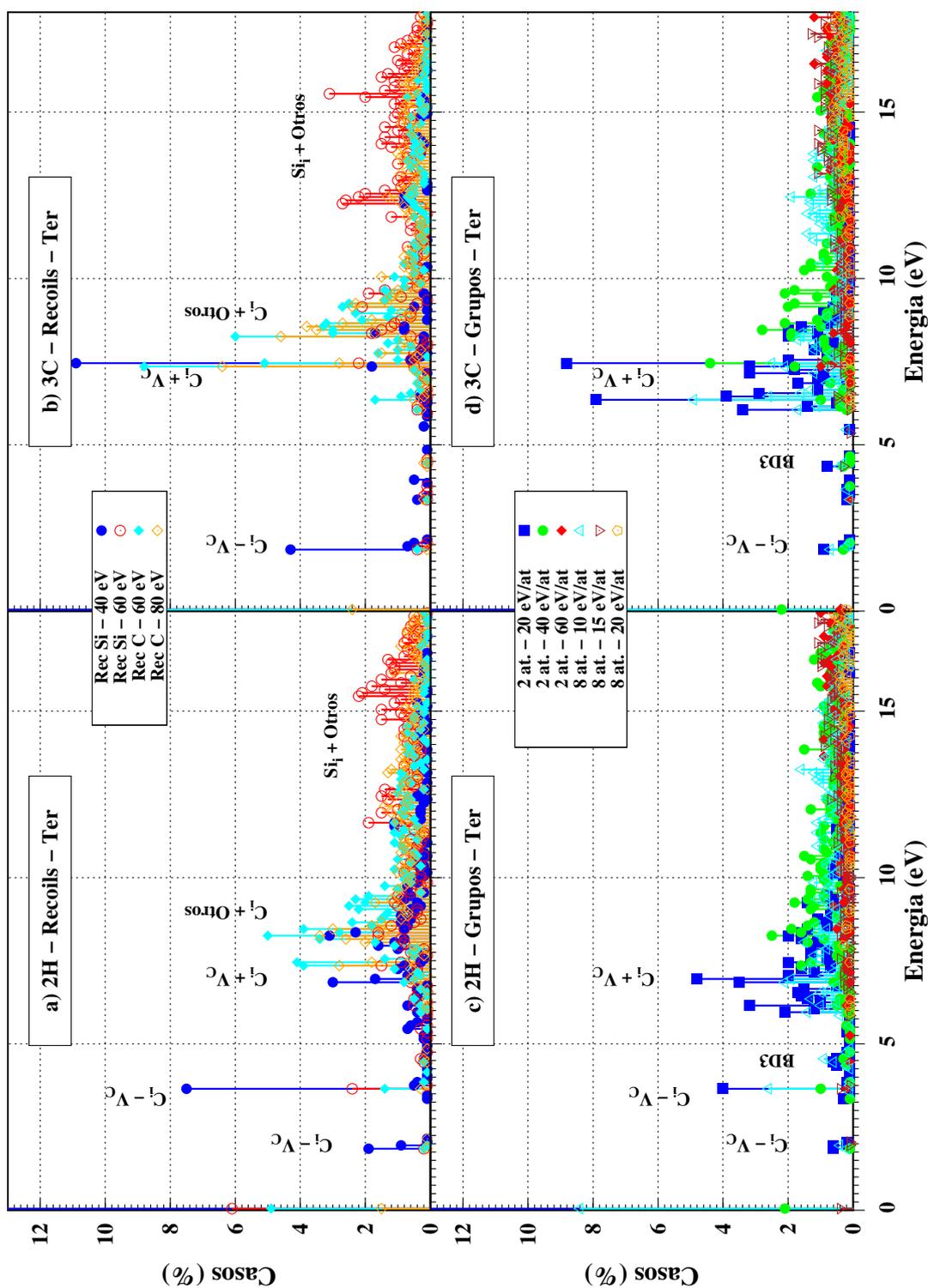


Figura 3.2: Histogramas obtenidos para la generación de defectos para el potencial Tersoff. En cada pico de energía se indica el defecto más abundante. En el defecto $C_i - V_C$ los dos elementos se encuentran a menos de $2,9 \text{ \AA}$ mientras que en $C_i + V_C$ la separación es mayor.

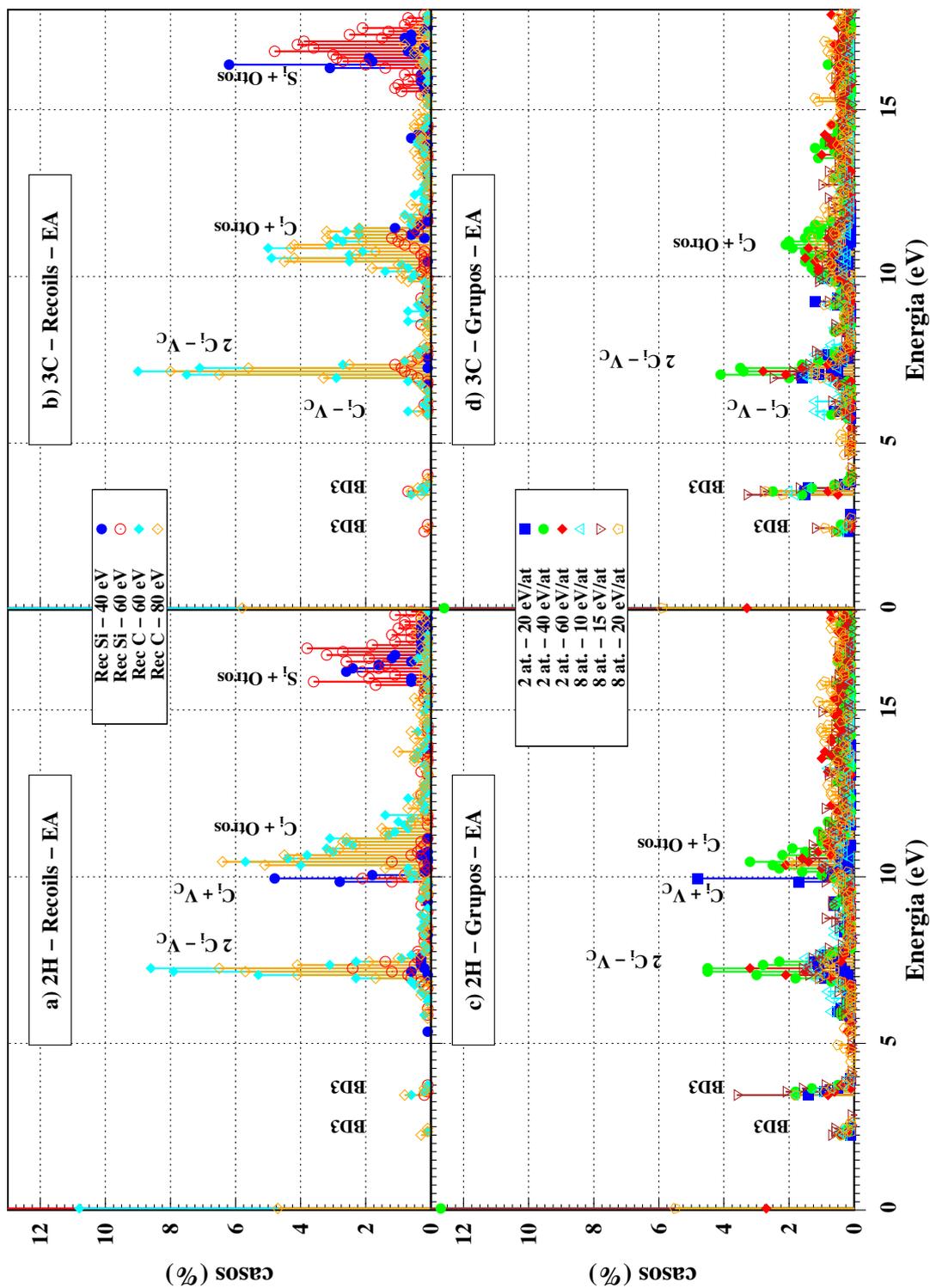


Figura 3.3: Histogramas obtenidos para la generación de defectos para el potencial EA. En cada pico de energía se indica el defecto más abundante. En el defecto $C_i - V_c$ los dos elementos se encuentran a menos de $2,9 \text{ \AA}$ mientras que en $C_i + V_c$ la separación es mayor.

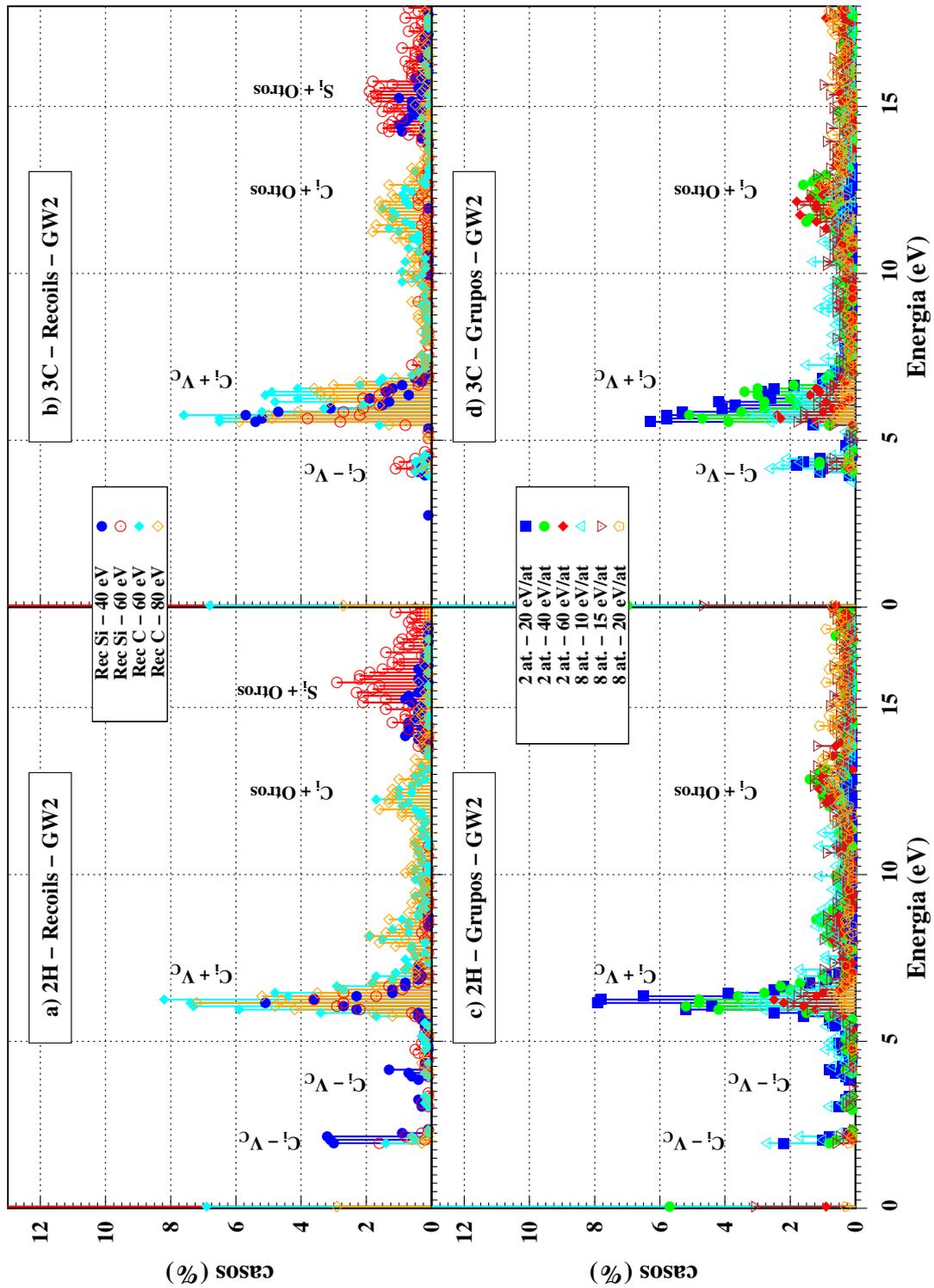


Figura 3.4: Histogramas obtenidos para la generación de defectos para el potencial GW2. En cada pico de energía se indica el defecto más abundante. En el defecto $C_i - V_C$ los dos elementos se encuentran a menos de $2,9 \text{ \AA}$ mientras que en $C_i + V_C$ la separación es mayor.

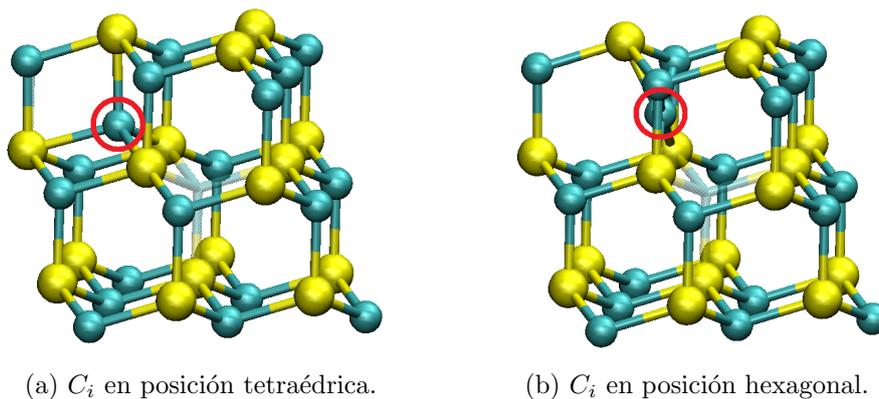


Figura 3.5: Defectos de C principales encontrados en el análisis del dañado. En cada caso el círculo indica la posición del C intersticial.

El potencial GW presenta mucha mayor abundancia de C intersticiales a energías bajas en las dos configuraciones, pero no aparece el defecto BD3. En cambio se observa una diferencia en la energía de formación de los defectos dependiendo del politipo, obteniendo los dos primeros picos con defectos solo en 2H, lo que indica una diferencia en la creación de defectos provocada por la topología de la red.

A partir de este análisis de los picos, se obtienen tres defectos dominantes con baja energía de formación: los pares de Frenkel $C_i - V_C$, propuestos previamente como posible generador de la amorfización del SiC [101, 102], en las configuraciones tetraédrica y hexagonal; y el BD3, la pareja de antisitios, que se puede encontrar en enlaces cúbicos o hexagonales. Esta combinación de defectos es propuesta en [103] como parte fundamental en el proceso de amorfización del SiC.

3.3. Caracterización de defectos

Una vez identificados los defectos $C_i - V_C$ y par de antisitios como los más relevantes a candidatos del modelo de generación de dañado en SiC por su baja energía y alta probabilidad de formación, se van a caracterizar algunas de sus propiedades principales. Primero analizaremos su estabilidad, y en el caso de los antisitios, también estudiaremos sus propiedades electrónicas.

3.3.1. Caracterización de la estabilidad para las parejas $C_i - V_C$

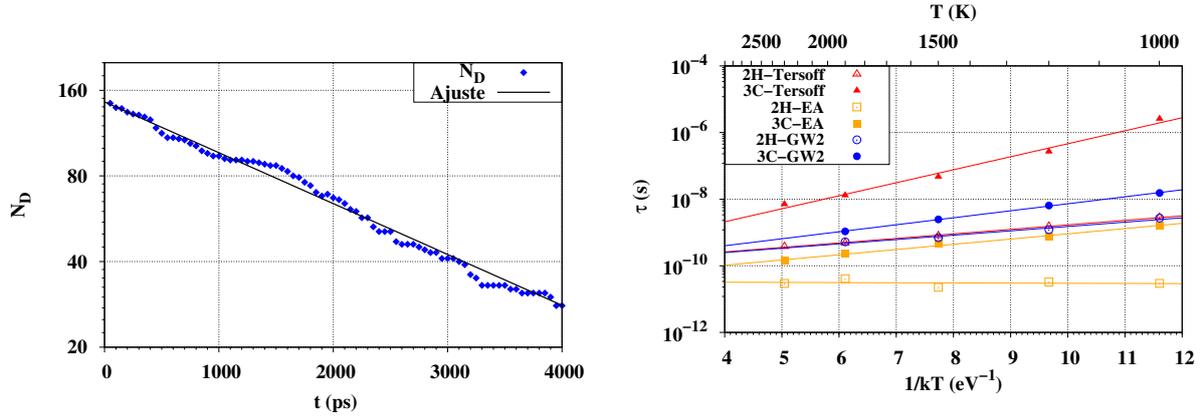
Para los dos defectos $C_i - V_C$ encontrados hemos estudiado su reordenación con potenciales empíricos según las simulaciones NVT de la sección 2.6.3. Esto permitió ver que::

- El defecto con el C en posición hexagonal puede reordenarse de forma directa, ya que está muy cerca de su vacante, o pasar a posición tetraédrica.
- El defecto con el C en posición tetraédrica, el átomo de C difunde por el material, y en ocasiones alcanza su posición ordenada, para lo que tiene que pasar momentáneamente por la posición hexagonal.

Como los defectos $C_i - V_C$ en posición tetraédrica durante la evolución deben pasar por las posiciones hexagonales para reordenarse, el análisis general de la energía de activación de la reordenación de intersticiales de C se ha realizado introduciendo un número elevado de

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

defectos en posición tetraédrica (150) en una misma celda de simulación, las cuales contienen 172224 átomos para 3C y 179400 átomos para 2H; presentan una forma cúbica y una longitud media de arista de 120 Å. Los defectos se han separado entre sí más de 19 Å para que no haya interacciones entre ellos en una misma celda de simulación. Ésta se hace evolucionar a temperatura constante mantenida con reescalados de las velocidades, evaluando el número de defectos que sobreviven en función del tiempo como se muestra en la figura 3.6a, los cuales se ajustan a la ecuación 2.6. Hemos calculado los tiempos de vida medio de los defectos para temperaturas de 1000 K, 1200 K, 1500 K, 1900 K y 2300 K. y estos valores representados en la figura 3.6b se han ajustado a la ecuación 2.7. Los valores de la energía de activación y de la constante de tiempo obtenidos en los ajustes se recogen en la tabla 3.8.



(a) Ajuste del número de defectos en función del tiempo para 3C-Tersoff T = 1000 K.

(b) Ajuste de los tiempos de vida medios obtenidos a la ecuación de Arrhenius.

Figura 3.6: Ajustes realizados en el cálculo de la vida media.

Tabla 3.8: Energías de activación y constantes de tiempo obtenidas del ajuste.

		E_a / eV	τ_0 / ps
Tersoff	3C	$0,90 \pm 0,06$	$0,06 \pm 0,02$
	2H	$0,312 \pm 0,008$	$0,074 \pm 0,005$
EA	3C	$0,362 \pm 0,019$	$0,024 \pm 0,004$
	2H	$-0,012 \pm 0,05$ (*)	$0,033 \pm 0,013$
GW2	3C	$0,484 \pm 0,010$	$0,058 \pm 0,005$
	2H	$0,30 \pm 0,04$	$0,08 \pm 0,02$

* El valor se toma cero

En la gráfica 3.6b se observa que en el politipo 2H el tiempo de vida de los defectos analizados es siempre menor que para el 3C dentro de un mismo potencial. El conjunto de datos obtenido para EA en 2H presenta una tendencia casi horizontal, y en el ajuste se obtiene una energía nula, siendo el tiempo de vida medio independiente de la temperatura. En el resto de casos la pendiente no es nula y se obtienen energías de activación de los defectos de un orden similar, destacando entre ellas la relativa a 3C Tersoff por ser el doble que en los otros potenciales. El valor obtenido se justifica en la literatura porque el potencial sobreestima estas barreras de migración [67]. Las energías de activación relativas al resto de casos son todas comparables y no demasiado

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

grandes. Por lo tanto, aunque se haya observado una alta probabilidad de formación de este tipo de defectos su energía de activación es tan baja que no podrían favorecer la acumulación de dañado.

Respecto a las constantes de tiempo obtenidas para los diferentes ajustes, son todas del mismo orden de magnitud y se corresponden con los periodos asociados a las frecuencias máximas de los fonones en SiC [93, 104], lo que era de esperar ya que marcan el orden de tiempo más pequeño de evolución de las posiciones atómicas en una red cristalina.

3.3.2. Caracterización de la estabilidad de la pareja de antisitios

Igual que para los defectos de C, primero se analizó el comportamiento de los defectos aislados con potenciales empíricos para identificar los caminos de reordenación del defecto BD3. En estas simulaciones a 2300 K se observaron dos comportamientos totalmente opuestos: para Tersoff y EA no se observa evolución apreciable de la configuración ni se reordena en los tiempos de simulación de 50 ps empleados inicialmente. En cambio, para el potencial GW2 el defecto se reordena en un tiempo menor a 2 ps.

Para el defecto BD3 no es posible realizar el análisis de la evolución temporal del número de defectos a partir de la ecuación 2.6, ya que con el potencial GW2 el tiempo de reordenación es demasiado reducido y el ajuste del valor de la vida media conlleva mucho error; y para los potenciales Tersoff y EA, al no encontrar evolución en los tiempos simulados, tampoco se encontrará una variación en el número de defectos introducidos en la red.

Para contrastar los resultados dispares obtenidos para el defecto BD3 en las dinámicas con los potenciales empíricos, utilizamos la dinámica *ab initio*. Hemos dejado evolucionar tres celdas durante 50 ps a una temperatura de 2300 K, conteniendo cada una de ellas uno de los tres tipos de defectos BD3 que se pueden encontrar (BD3 en 3C, BD3 en 2H enlace cúbico, BD3 en 2H enlace hexagonal), a un paso temporal de 1 fs. El objetivo de las simulaciones es discernir cuál de los dos comportamientos observados es el correcto, si la reordenación en un tiempo menor a 2 ps obtenido para GW2 o la estabilidad de Tersoff y EA. El tiempo total de simulación, utilizando 112 cores en paralelo para cada celda simulada tuvo una duración de 40 días.

Observando la evolución de las posiciones atómicas, ayudándonos de un filtrado de las vibraciones térmicas en los movimientos atómicos de frecuencia superior a 1 THz mediante la transformada de Fourier, se controla de forma muy sencilla si la red recupera el estado ordenado. Para ninguna de las tres celdas se ha obtenido la reordenación en todo el tiempo simulado, y solamente para los defectos en enlaces cúbicos la dinámica de la red parece intentar la reordenación con una rotación, apareciendo en algunos instantes el defecto BD2 que posteriormente vuelve a la posición BD3. Como el tiempo de simulación en *ab initio* (50 ps) es superior del tiempo de vida máximo en GW2 (2 ps) y no se ha observado en ninguna de las tres redes la reordenación, podemos concluir que el comportamiento de dicho potencial no es preciso en la descripción de dicho defecto.

Para intentar determinar en los potenciales EA y Tersoff la vida media del defecto, hemos lanzado dos conjuntos de 7 simulaciones cada uno a 2300 K con la intención de alcanzar tiempos del orden de varios microsegundos. Para limitar el coste nos hemos centrado en el politipo 3C, tomando superceldas cúbicas reducidas, con 2880 átomos y una longitud de arista de 30 Å, que contienen un defecto BD3 en su interior. Las simulaciones se han mantenido activas durante 54 días, alcanzándose tiempos de simulación cercanos a los 2 microsegundos. Durante ese tiempo

se ha comprobado periódicamente el estado del defecto a través de la visualización de la energía potencial de los átomos que lo forman, llegando a resultados idénticos para Tersoff y EA en los que no se han observado evoluciones diferentes a las del análisis *ab initio*, visualizando también en este caso el movimiento similar a oscilación entre BD3 y BD2.

Estos resultados contrastan con los obtenidos de trabajos anteriores, donde se habían obtenido tiempos de vida a 2300 K inferiores a los nanosegundos. En la figura 3.7 se comparan los resultados previos con los obtenidos en este trabajo, incluyendo una nueva estimación de la vida media a partir de una energía de activación de 3 eV, calculada en otros trabajos [33, 34, 105, 106], y un prefactor τ_0 del orden de 1 ps, que es el habitual para los defectos puntuales por ser del orden de las vibraciones térmicas del material; y se indican los tiempos simulados en este trabajo. Se observa que el tiempo máximo simulado en este estudio por métodos *ab initio* (50 ps) es superior a las vidas medias encontradas en estudios similares anteriormente [33]. Aunque nuestro resultado no es determinante puesto que la estadística realizada en este trabajo no es lo suficientemente amplia, el estudio previo también obtiene los datos de un número reducido de simulaciones (4 simulaciones en 3C para 2250 K). Para los potenciales Tersoff y EA el valor mínimo de la vida media obtenido es del orden de la nueva estimación, aproximadamente unos 6 órdenes de magnitud superior al estudio anterior realizado con el potencial GW [34].

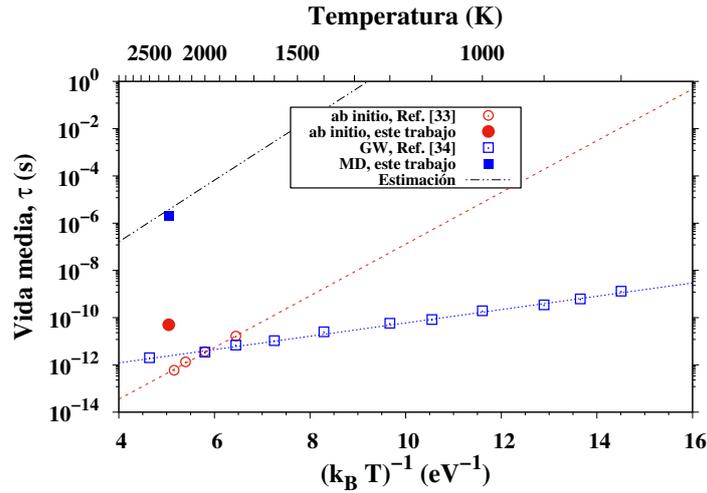


Figura 3.7: Comparación entre la vida media del BD3 obtenida en trabajos previos (*ab initio* en [33] y GW en [34]) y los valores mínimos encontrados en este trabajo.

Estos resultados reabren el debate sobre la estabilidad de la pareja de antisitios, ya que si se comprueban los valores obtenidos en este trabajo, la vida media del defecto sería superior a 1 s para temperaturas inferiores a 1200 K, lo cual implica que el BD3 es un defecto casi permanente a temperatura ambiente.

3.3.3. Análisis de propiedades electrónicas de la pareja de antisitios

Para el defecto BD3, más estable que los intersticiales de C, analizamos las propiedades electrónicas mediante *ab initio*, diferenciando los dos tipos de enlace (cúbico o hexagonal) en los que se puede alojar.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.3.1. Energías de formación y estados de carga

A partir de la ecuación 2.5 hemos calculado las energías de formación de los defectos BD3 en los politipos 3C y 2H, teniendo en cuenta las correcciones necesarias por el efecto de la carga. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 3.9. La energía de formación más baja en 3C aparece para el estado de carga positivo $Q = +1$. El defecto en su estado de menor energía tenderá a estar cargado positivamente, es decir, con un hueco atrapado. Este hueco podrá ser liberado a la banda de valencia si tuviese energía térmica suficiente. En 2H la energía de formación menor corresponde a $Q = 0$.

Tabla 3.9: Energías de formación de los defectos BD3 para varios estados de carga.

Posición del BD3	$Q = +1$ E_f (eV)	$Q = 0$ E_f (eV)	$Q = -1$ E_f (eV)
3C	5.20	5.30	6.80
2H Hexagonal	5.37	5.32	7.92
2H Cúbico	5.25	5.20	7.80

Los resultados de los niveles de transición se recogen en la tabla 3.10. Estos resultados los hemos referenciado a los niveles de transición de carga calculados en la red sin defecto que nos proporcionan las energía de los electrones y huecos en los bordes de las bandas de conducción y valencia respectivamente.

Tabla 3.10: Niveles de transición de carga de los defectos BD3.

	$\epsilon_{0/+} - E_v$	$E_c - \epsilon_{-/0}$
3C	0.22	0.07
2H Hexagonal	0.09	-0.03
2H Cúbico	0.09	-0.03

Se puede ver que los tres tipos de defectos presentan un nivel para la transición $-/0$ muy cercano a la banda de conducción, aunque esta diferencia puede considerarse despreciable. Respecto a la transición $0/+$ los defectos 2H presentan un nivel con energía similar al borde de la banda de valencia mientras que en el 3C la diferencia del nivel con la banda de valencia es mayor. Estos resultados se pueden interpretar mejor analizando las modificaciones en los diagramas de bandas que introducen estos defectos.

3.3.3.2. Diagramas de bandas

Los cálculos de diagramas de bandas se han realizado para las celdas de 360 átomos de los politipos 3C y 2H, incluyendo en ellas un defecto BD3. Los resultados se presentan en las figuras 3.8 para el defecto en 3C y 3.9 para el defecto en los dos tipos de enlace (cúbico y hexagonal), donde para comparar también se muestra el diagrama de bandas de la red perfecta correspondiente.

En los diagramas se observa el proceso de desdoblamiento de las bandas, ya que las líneas de dispersión del material para la celda primitiva se reproducen con muy buena precisión. Las nubes de puntos rojos pequeños observadas en las zonas interiores de las bandas corresponden a estados replegados en la supercelda cuya proyección sobre los estados sin replegar es mínima, por

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

lo que no son importantes. Con el desdoblamiento se recupera el GAP indirecto del SiC, aunque como se esperaba son inferiores a los experimentales [1, 87]. Para el politipo 3C se obtiene un GAP de 1.4 eV mientras que el experimental es de 2.4 eV; y en el politipo 2H la anchura del GAP obtenida ~ 2.7 eV es más próxima al valor experimental 3.3 eV.

El efecto del defecto sobre las bandas del SiC es similar en los dos politipos aunque más intenso en el 2H, y consiste en una deformación del borde de la banda de valencia en un entorno cercano al punto Gamma. La localización de la deformación en el centro de la red recíproca se debe a la existencia de un defecto aislado que rompe la simetría, con lo cual su vector de onda asociado es nulo.

También se aprecia la aparición de tres niveles asociados al defecto ligeramente superiores a la banda de valencia y en todo el espacio recíproco. La deslocalización de estos niveles en el espacio recíproco se debe al tamaño reducido del defecto en el espacio real. El pequeño tamaño de los puntos de estos niveles en la representación no implica que deban considerarse como la nube del interior de la banda ya que en el interior del GAP no puede haber niveles replegados; sino que corresponde al poco solapamiento de dichos niveles con la celda primitiva sin defecto.

La existencia de estos niveles en toda la zona de Brillouin pueden hacer que las transiciones entre la banda de conducción y la de valencia no sean necesariamente indirectas como sucede en la red perfecta sino que puedan darse promociones directas de portadores asociadas a emisiones luminosas, lo que concuerda con estudios previos [30, 31].

Teniendo en cuenta los diagramas de bandas analizados en las figuras 3.8 y 3.9 se interpretan de forma más clara de los resultados obtenidos para los niveles de transición calculados en la sección anterior. La banda de conducción permanece inalterada, por lo que los niveles de transición $-/0$ se encuentran en el borde de la banda. La modificación de la banda de valencia y la aparición de los niveles en la parte inferior del GAP es la responsable de que el nivel de transición $0/+$ se encuentre por encima de la banda de valencia. Esto implica que el nivel de transición $0/+$ no resulta de la introducción de un nivel electrónico dentro del gap del material (como en el caso de un dopante), sino de la modificación inducida por el defecto en el borde de la banda de valencia.

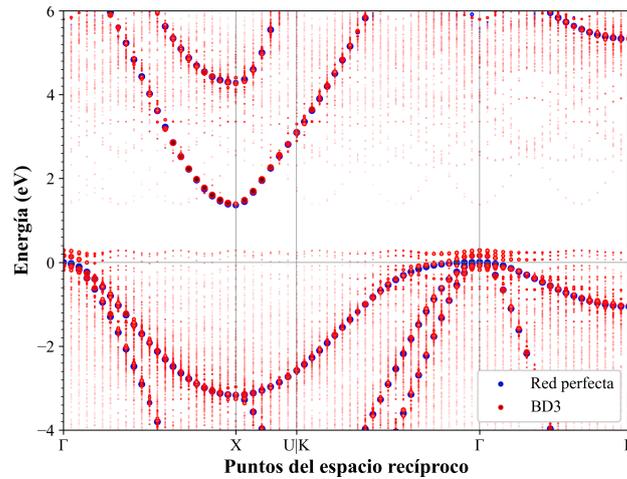
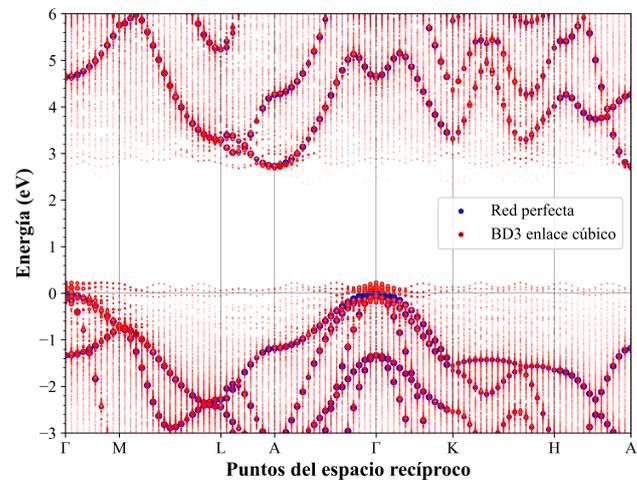
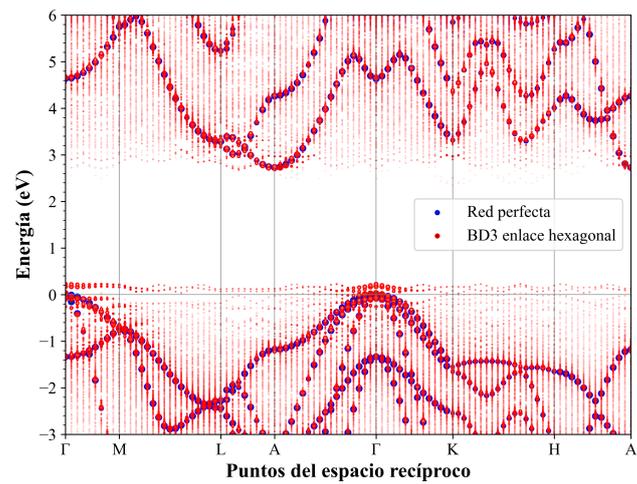


Figura 3.8: Diagramas de bandas para la celda 3C con un defecto BD3. El tamaño de los puntos es proporcional al solapamiento encontrado.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



(a) 2H BD3 enlace Cúbico.



(b) 2H BD3 enlace Hexagonal.

Figura 3.9: Diagramas de bandas para las celdas 2H con un defecto BD3. El tamaño del punto es proporcional al solapamiento encontrado.

Capítulo 4

Conclusiones y líneas futuras

Este trabajo se ha realizado en el grupo de investigación Multiscale Materials Modeling del departamento de Electricidad y Electrónica de la Universidad de Valladolid. El grupo tiene mucha experiencia en la simulación atomística de procesos de irradiación en Si, en el análisis de defectos y en el desarrollo de modelos. Los recursos computacionales utilizados se resumen en el apéndice D. Mi trabajo se ha desarrollado en SiC que, aunque presenta algunas similitudes con Si y he podido aprovechar la experiencia del grupo, nos ha planteado muchos retos.

La motivación de este trabajo ha sido estudiar los defectos generados en procesos de irradiación del SiC, prestando especial interés a los antisitios y las parejas de antisitios como defectos fundamentales en la degradación del material. Para ello se han simulado procesos que reproducen la generación de daño bajo condiciones de irradiación, analizando el tipo de defectos generados, su energía de formación y la probabilidad con la que han aparecido, obteniendo como resultado los defectos mayoritarios presentes en el material bajo las condiciones simuladas. Sobre estos defectos mayoritarios se ha efectuado un análisis más detallado con el afán de encontrar uno que pueda funcionar como elemento fundamental en el generado del daño en SiC.

En primer lugar, la variedad de politipos estables del SiC multiplica el trabajo necesario para un análisis sistemático si pretendemos incluir las diferentes fases del material. Hemos reducido en gran medida esta dificultad al interpretar los diferentes politipos como combinación de los dos tipos de enlace, cúbicos o hexagonales, de forma que hemos centrado nuestro estudio en los dos politipos que más se diferencian entre sí, el 3C con la totalidad de enlaces cúbicos, y el 2H con todos los enlaces de la dirección principal hexagonales.

Hemos realizado una extensa búsqueda bibliográfica de distintos potenciales empíricos propuestos para estudiar SiC mediante Dinámica Molecular Clásica. Hemos testeado los distintos potenciales para comparar su bondad para describir las propiedades macroscópicas del material y la estabilidad de defectos de enlace. Hemos comparado los resultados de la simulación con datos experimentales y también hemos utilizado la técnica *ab initio* basada en la Teoría del Funcional de la Densidad como referencia para aquellas propiedades o comportamientos de los que no se dispone de datos experimentales. Un estudio comparativo tan extenso por el abanico de potenciales y politipos analizados no se ha encontrado en la bibliografía, donde generalmente el estudio queda limitado a un par de potenciales o politipos. Nuestro estudio indica que los potenciales Tersoff y Erhart-Albe son los más acertados para describir las propiedades analizadas, por lo que hemos seleccionado estos dos potenciales para el estudio de defectos generados por irradiación. También hemos incluido en nuestro análisis el potencial de Gao-Webber modificado porque es un potencial desarrollado específicamente para describir defectos en SiC y se ha utilizado como referencia en muchos estudios.

Mientras en Si la existencia de un defecto metaestable, conocido como bond-defect o par intersticial-vacante explican los mecanismos de acumulación de daño, no hemos encontrado un defecto equivalente (correspondiente a lo que hemos llamado BD1 y BD2) que sea estable

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

en SiC. Sin embargo, en este material compuesto, existe un tercer tipo de defecto de enlace (el que hemos llamado BD3) que corresponde a una pareja de antisitios en los que el C y el Si intercambian posiciones vecinas y que presenta un mínimo local de energía tanto en las simulaciones *ab initio* como en los potenciales empíricos seleccionados.

Hemos realizado simulaciones con los potenciales empíricos seleccionados que reproducen los dos mecanismos fundamentales de creación de daño en la red cristalina: recoils individuales de energías próximas o ligeramente superior a la umbral de desplazamiento, y grupos de átomos energéticos con energías por átomos por debajo de la energía umbral de desplazamiento.

Para el análisis de las redes dañadas hemos desarrollado un método de clasificación energético, que muestra su eficiencia principalmente a bajas energías donde es capaz de separar los defectos en niveles muy definidos. Los resultados del análisis muestran que independientemente del potencial empírico utilizado y del método de formación del daño los defectos mayoritarios son los átomos intersticiales de C en dos posiciones de red diferentes (tetraédrica y hexagonal), que para bajas energías de formación se encuentran muy cercanos a su vacante. Solamente en los potenciales EA y Tersoff observamos poblaciones significativas de parejas de antisitios, las cuales aparecen principalmente cuando la energía se transfiere a un grupo de recoils simultáneos. Los resultados están en buen acuerdo con estudios previos, que apuntan a los átomos intersticiales de C como el defecto principal en los procesos de irradiación. La diferente presencia de parejas de antisitios en los potenciales empleados, ausentes en GW2 y existentes en Tersoff y EA, hace notar que la descripción del daño depende del potencial empleado.

Para los defectos $C_i - V_C$ y las parejas de antisitios hemos realizado una caracterización de la estabilidad de los mismos frente a la temperatura, caracterizando la vida media de los mismos. Hemos obtenido la vida media de los defectos $C_i - V_C$ mediante el ajuste a la ecuación de Arrhenius, obteniendo una energía de activación muy reducida, aunque dependiente del potencial. Este valor reducido implica que los defectos se reordenan rápidamente en la red, haciendo que no sean muy relevantes en el proceso de acumulación de daño. El defecto BD3, en cambio, muestra un comportamiento en la reordenación muy dependiente del potencial, ya que para Tersoff y EA es extremadamente estable mientras que en GW2 su vida media es inferior incluso a los intersticiales de C. Para clarificar este desacuerdo hemos realizado un estudio de Dinámica Molecular con *ab initio* de la evolución del defecto, cuyos resultados respaldan los obtenidos con los potenciales Tersoff y EA, atribuyendo una vida media al defecto BD3 muy superior a lo predicho por GW2. Estos resultados contrastan con trabajos anteriores existentes en la bibliografía en los que también se analiza la vida media de la pareja de antisitios, obteniendo resultados compatibles con GW2 pero no con Tersoff, EA ni nuestra dinámica *ab initio*. Esto provoca una tensión entre los resultados que debe ser clarificado en estudios futuros, dado que la pareja de antisitios puede ser un defecto clave en la acumulación de daño en SiC e incluso para el desarrollo de la computación cuántica al estar asociado al centro fotoluminiscente D_I del SiC.

En el análisis de las propiedades electrónicas de la pareja de antisitios BD3 hemos encontrado que en una muestra sin dopado el estado de carga más favorable energéticamente es el neutro pero que bajo altos niveles de dopado es posible que se presente cargado. En el cálculo del diagrama de bandas he comprendido la necesidad del desdoblamiento para una correcta interpretación del diagrama. He obtenido que el defecto BD3 modifica la banda de conducción en un entorno del punto Gamma, añadiendo además unos niveles en el interior de GAP ligeramente superiores a la banda de valencia que transforman el GAP en directo, pudiendo relacionar el defecto con el centro fotoluminiscente D_I .

Por su interés y relevancia en el campo de los materiales, los resultados obtenidos en este Trabajo de Fin de Grado han sido aceptados para su exposición en el congreso *The 22nd International Conference on Ion Beam Modification Of Materials* que tendrá lugar en Lisboa del 10 al 15 de Julio de este año. El abstract enviado se adjunta en el apéndice E.

4.1. Futuras líneas de investigación

A continuación se describen brevemente algunas líneas futuras a seguir para completar y ampliar este trabajo:

- Evaluación de barreras energéticas por métodos estáticos: Nudged Elastic Band Method (NEBM). Este método es utilizado encontrar puntos de silla y rutas de energía mínima entre configuraciones conocidas, datos necesarios para calcular probabilidades de evolución de los defectos y las energías de activación de los mismos [82, 107], y para estudiar barreras de difusión [108, 109]. En este trabajo se han obtenido energías de activación para evoluciones térmicas a través del método de Arrhenius para los defectos intersticiales de C, pero no se ha podido implementar para el BD3 mediante NEBM. Como trabajo futuro se propone caracterizar las barreras energéticas para el BD3 y comparar los valores aportados por los potenciales empíricos con *ab initio*, para mejorar el conocimiento de la vida media y recombinación de los defectos y estimar de una forma más precisa la vida media de la pareja de antisitios.
- Con el fin de determinar la relevancia del defecto BD3 en la acumulación del dañado y la amorfización en SiC, es necesario realizar un estudio de la variación de las propiedades del material en función de la acumulación del defecto. Se conoce por estudios previos que una determinada acumulación de antisitios provoca el colapso de la red cristalina al amorfo [26, 27], pero no se han caracterizado las propiedades de la transición a partir de la acumulación paulatina de parejas de antisitios.
- Dado que la pareja de antisitios rompe la simetría de la red creando una dirección privilegiada en la misma a lo largo de la distancia entre los átomos involucrados, puede aparecer en esta situación un dipolo eléctrico. Este dipolo no será muy intenso puesto que las electronegatividades de los dos elementos involucrados es muy similar. Si existe dicho momento dipolar interactuará con radiación de microondas, la cual en ese caso puede usarse como método de control de los defectos [110].
- Aunque la generalización del defecto de enlace en la configuración utilizada en Si (BD1 y BD2) no son estables en la red perfecta de SiC, no es descartable que sea estable en el entorno de un antisitio, donde existen enlaces C-C o Si-Si.. Su formación sería un proceso de dos pasos, donde inicialmente debe formarse el antisitio para después aparecer el defecto de enlace; dando lugar a un mecanismo de amorfización de superposición de defectos que explicaría los procesos de amorfización del SiC. Es por ello interesante estudiar existencia y estabilidad de dicha configuración, y su posible formación a través de recoils sucesivos.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

Referencias

- [1] A. Tolmatchev y V. Siklitsky. *Physical properties of Semiconductors*. Último acceso: 27/06/2022. URL: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/>.
- [2] K. Daviau y K. K. M. Lee. «High-Pressure, High-Temperature Behavior of Silicon Carbide: A Review». En: *Crystals* 8 (2018), pág. 217. DOI: 10.3390/cryst8050217.
- [3] M. Erdmann. *Gaia mirrors ready to shine*. Último acceso: 27/06/2022. URL: <https://sci.esa.int/web/gaia/-/49199-gaia-mirrors-ready-to-shine>.
- [4] Y. Katoh y L.L. Snead. «Silicon carbide and its composites for nuclear applications. Historical overview». En: *Journal of Nuclear Materials* 526 (2019), pág. 151849. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2019.151849.
- [5] T. Koyanagi et al. «Additive manufacturing of silicon carbide for nuclear applications». En: *Journal of Nuclear Materials* 543 (2021), pág. 152577. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2020.152577.
- [6] Michael A. Capano y Robert J. Trew. «Silicon Carbide Electronic Materials and Devices». En: *MRS Bulletin* 22 (1997), págs. 19-23. DOI: 10.1557/S0883769400032711.
- [7] A.A. Lebedev y V.V. Kozlovski. «Comparison of the radiation hardness of silicon and silicon carbide». En: *Semiconductors* 48 (2014), págs. 1293-1295. DOI: 10.1134/S1063782614100170.
- [8] P. Neudeck. *Silicon carbide electronics and sensors*. Último acceso: 27/06/2022. URL: <https://www1.grc.nasa.gov/research-and-engineering/silicon-carbide-electronics-and-sensors/benefits>.
- [9] T. Kimoto. «Material science and device physics in SiC technology for high-voltage power devices». En: *Japanese Journal of Applied Physics* 54 (2015), pág. 040103. DOI: 10.7567/jjap.54.040103.
- [10] X. She et al. «Review of Silicon Carbide Power Devices and Their Applications». En: *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 64 (2017), págs. 8193-8205. DOI: 10.1109/TIE.2017.2652401.
- [11] P.G. Neudeck y G.K. Sujan. «Silicon Carbide Electronic Devices». En: *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. Ed. por Michael Pomeroy. Oxford: Elsevier, 2016, págs. 93-102. DOI: 10.1016/B978-0-12-818542-1.02051-8.
- [12] N.T. Son et al. «Developing silicon carbide for quantum spintronics». En: *Applied Physics Letters* 116 (2020), pág. 190501. DOI: 10.1063/5.0004454.
- [13] D. Berk et al. «Coherent control and high-fidelity readout of chromium ions in commercial silicon carbide». En: *NPJ quantum information* 6 (2020). DOI: 10.1038/s41534-020-0247-7.
- [14] J.R. Weber et al. «Defects in SiC for quantum computing». En: *Journal of Applied Physics* 109 (2011), pág. 102417. DOI: 10.1063/1.3578264.
- [15] S. Castelletto. «Silicon carbide incorporates quantum gates». En: *Nature materials* 21 (2022), págs. 8-9. DOI: 10.1038/s41563-021-01143-8.
- [16] B.J. Cowen et al. «Investigations of irradiation effects in crystalline and amorphous SiC». En: *Journal of Applied Physics* 126 (2019), pág. 135902. DOI: 10.1063/1.5085216.
- [17] A. Boulle et al. «The amorphization of 3C-SiC irradiated at moderately elevated temperatures as revealed by X-ray diffraction». En: *Acta Materialia* 140 (2017), págs. 250-257. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.08.030.

REFERENCIAS

- [18] M.T. Robinson e I.M. Torrens. «Computer simulation of atomic-displacement cascades in solids in the binary-collision approximation». En: *Phys. Rev. B* 9 (1974), págs. 5008-5024. DOI: 10.1103/PhysRevB.9.5008.
- [19] M.J. Caturla et al. «Ion-beam processing of silicon at keV energies: A molecular-dynamics study». En: *Phys. Rev. B* 54 (1996), págs. 16683-16695. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.16683.
- [20] M. Toulemonde, E. Paumier y C. Dufour. «Thermal spike model in the electronic stopping power regime». En: *Radiation Effects and Defects in Solids* 126 (1993), págs. 201-206. DOI: 10.1080/10420159308219709.
- [21] W.J. Weber. «Models and mechanisms of irradiation-induced amorphization in ceramics». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 166-167 (2000), págs. 98-106. DOI: 10.1016/S0168-583X(99)00643-6.
- [22] W.J. Weber et al. «Structure and properties of ion-beam-modified (6H) silicon carbide». En: *Materials Science and Engineering: A* 253 (1998), págs. 62-70. DOI: 10.1016/S0921-5093(98)00710-2.
- [23] L. A. Marqués et al. «The role of the bond defect on silicon amorphization: a molecular dynamics study». En: *Computational Materials Science* 27 (2003), págs. 6-9. DOI: 10.1016/S0927-0256(02)00417-2.
- [24] L.A. Marqués et al. «Microscopic Description of the Irradiation-Induced Amorphization in Silicon». En: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), págs. 135504. DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.135504.
- [25] L.W. Hobbs. «Topological Approaches to the Structure of Crystalline and Amorphous Atom Assemblies». En: *Engineering of Crystalline Materials Properties*. Ed. por J.J. Novoa, Dario Braga y Lia Addadi. Dordrecht: Springer Netherlands, 2008, págs. 193-230.
- [26] A.J. Leide et al. «The role of chemical disorder and structural freedom in radiation-induced amorphization of silicon carbide deduced from electron spectroscopy and ab initio simulations». En: *Journal of Nuclear Materials* 514 (2019), págs. 299-310. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.11.036.
- [27] W.X. Wang, L. Niu e Y. Hou. «Topological modeling of amorphization in SiC nodal network structures using local rules». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 285 (2012), págs. 49-56. DOI: 10.1016/j.nimb.2011.12.012.
- [28] K. Xue y L.S. Niu. «Understanding the changes in mechanical properties due to the crystalline-to-amorphization transition in SiC». En: *Journal of Applied Physics* 106 (2009), págs. 083505. DOI: 10.1063/1.3245391.
- [29] R. Devanathan, F. Gao y W. J. Weber. «Amorphization of silicon carbide by carbon displacement». En: *Applied Physics Letters* 84 (2004), págs. 3909-3911. DOI: 10.1063/1.1739515.
- [30] T. A. G. Eberlein et al. «Alphabet luminescence lines in 4H – SiC». En: *Phys. Rev. B* 65 (2002), págs. 184108. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.184108.
- [31] A. Gali et al. «Correlation between the antisite pair and the D_I center in SiC». En: *Phys. Rev. B* 67 (2003), págs. 155203. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.155203.
- [32] U. Gerstmann et al. «Si_CC_{Si} antisite pairs in SiC identified as paramagnetic defects with strongly anisotropic orbital quenching». En: *Phys. Rev. B* 81 (2010), págs. 195208. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.195208.

- [33] F. Gao et al. «Ab Initio atomic simulations of antisite pair recovery in cubic silicon carbide». En: *Applied Physics Letters* 90 (2007), pág. 221915. DOI: 10.1063/1.2743751.
- [34] M. Posselt, F. Gao y W. J. Weber. «Atomistic simulations on the thermal stability of the antisite pair in 3C- and 4H-SiC». En: *Phys. Rev. B* 73 (2006), pág. 125206. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.125206.
- [35] P. Hohenberg y W. Kohn. «Inhomogeneous Electron Gas». En: *Phys. Rev.* 136 (1964), B864-B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [36] J. Kapil, P. Shukla y A. Pathak. «Review Article on Density Functional Theory». En: *Recent Trends in Materials and Devices*. Ed. por Vinod Kumar Jain, Sunita Rattan y Abhishek Verma. Singapore: Springer Singapore, 2020, págs. 211-220.
- [37] W. Kohn y L.J. Sham. «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects». En: *Phys. Rev.* 140 (1965), A1133-A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [38] M. Born y R. Oppenheimer. «Zur Quantentheorie der Molekeln». En: *Annalen der Physik* 389 (1927), págs. 457-484. DOI: 10.1002/andp.19273892002.
- [39] G. Kresse y J. Hafner. «Ab initio molecular dynamics for liquid metals». En: *Phys. Rev. B* 47 (1993), págs. 558-561. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.558.
- [40] G. Kresse y J. Furthmüller. «Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set». En: *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996), págs. 15-50. DOI: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.
- [41] G. Kresse y J. Furthmüller. «Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set». En: *Phys. Rev. B* 54 (1996), págs. 11169-11186. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169.
- [42] Universidad Viena. *Simulador VASP*. Último acceso: 27/06/2022. URL: <https://www.vasp.at/>.
- [43] J.P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof. «Generalized Gradient Approximation Made Simple». En: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), págs. 3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [44] P.E. Blöchl. «Projector augmented-wave method». En: *Phys. Rev. B* 50 (1994), págs. 17953-17979. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [45] G. Kresse y D. Joubert. «From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method». En: *Phys. Rev. B* 59 (1999), págs. 1758-1775. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
- [46] Sandia National Labs y Temple University. *Simulador LAMMPS*. Último acceso: 27/06/2022. URL: <https://www.lammps.org/>.
- [47] A.P. Thompson et al. «LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales». En: *Computer Physics Communications* 271 (2022), pág. 108171. DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108171.
- [48] J. Tersoff. «New empirical model for the structural properties of silicon». En: *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), págs. 632-635. DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.632.
- [49] B.W. Dodson. «Development of a many-body Tersoff-type potential for silicon». En: *Phys. Rev. B* 35 (1987), págs. 2795-2798. DOI: 10.1103/PhysRevB.35.2795.
- [50] J. Tersoff. «New empirical approach for the structure and energy of covalent systems». En: *Phys. Rev. B* 37 (1988), págs. 6991-7000. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.6991.
- [51] J. Tersoff. «Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties». En: *Phys. Rev. B* 38 (1988), págs. 9902-9905. DOI: 10.1103/PhysRevB.38.9902.

REFERENCIAS

- [52] J. Tersoff. «Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon». En: *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988), págs. 2879-2882. DOI: 10.1103/PhysRevLett.61.2879.
- [53] J. Tersoff. «Carbon defects and defect reactions in silicon». En: *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990), págs. 1757-1760. DOI: 10.1103/PhysRevLett.64.1757.
- [54] J. Tersoff. «Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems». En: *Phys. Rev. B* 39 (1989), págs. 5566-5568. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.5566.
- [55] J. Tersoff. «Erratum: Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems». En: *Phys. Rev. B* 41 (1990), págs. 3248-3248. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.3248.2.
- [56] P. Erhart y K. Albe. «Analytical potential for atomistic simulations of silicon, carbon, and silicon carbide». En: *Phys. Rev. B* 71 (2005), págs. 035211. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.035211.
- [57] F. Gao y W.J. Weber. «Empirical potential approach for defect properties in 3C-SiC». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 191 (2002), págs. 504-508. DOI: 10.1016/S0168-583X(02)00600-6.
- [58] P. Vashishta y A. Rahman. «Ionic Motion in α -AgI». En: *Phys. Rev. Lett.* 40 (1978), págs. 1337-1340. DOI: 10.1103/PhysRevLett.40.1337.
- [59] P. Vashishta et al. «Interaction potential for silicon carbide: A molecular dynamics study of elastic constants and vibrational density of states for crystalline and amorphous silicon carbide». En: *Journal of Applied Physics* 101 (2007), págs. 103515. DOI: 10.1063/1.2724570.
- [60] F.H. Stillinger y T.A. Weber. «Computer simulation of local order in condensed phases of silicon». En: *Phys. Rev. B* 31 (1985), págs. 5262-5271. DOI: 10.1103/PhysRevB.31.5262.
- [61] J.F. Justo et al. «Interatomic potential for silicon defects and disordered phases». En: *Phys. Rev. B* 58 (1998), págs. 2539-2550. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.2539.
- [62] M.Z. Bazant, E. Kaxiras y J.F. Justo. «Environment-dependent interatomic potential for bulk silicon». En: *Phys. Rev. B* 56 (1997), págs. 8542-8552. DOI: 10.1103/PhysRevB.56.8542.
- [63] N.A. Marks. «Generalizing the environment-dependent interaction potential for carbon». En: *Phys. Rev. B* 63 (2000), págs. 035401. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.035401.
- [64] G. Lucas, M. Bertolus y L. Pizzagalli. «An environment-dependent interatomic potential for silicon carbide: calculation of bulk properties, high-pressure phases, point and extended defects, and amorphous structures». En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 22 (2009), págs. 035802. DOI: 10.1088/0953-8984/22/3/035802.
- [65] J.F. Ziegler y J.P. Biersack. «The Stopping and Range of Ions in Matter». En: *Treatise on Heavy-Ion Science: Volume 6: Astrophysics, Chemistry, and Condensed Matter*. Ed. por D. Allan Bromley. Springer US, 1985, págs. 93-129. DOI: 10.1007/978-1-4615-8103-1_3.
- [66] Qin Ran et al. «Molecular dynamics simulation of displacement cascades in cubic silicon carbide». En: *Nuclear Materials and Energy* 27 (2021), págs. 100957. DOI: 10.1016/j.nme.2021.100957.
- [67] G.D. Samolyuk, Y.N. Osetsky y R.E. Stoller. «Molecular dynamics modeling of atomic displacement cascades in 3C-SiC: Comparison of interatomic potentials». En: *Journal of Nuclear Materials* 465 (2015), págs. 83-88. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.05.036.

- [68] F.D. Murnaghan. «The compressibility of media under extreme pressures». En: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 30 (1944), págs. 244-247. DOI: 10.1073/pnas.30.9.244.
- [69] L. Martín Encinar et al. «Modelado de SiGe mediante potenciales empíricos». En: (2018). DOI: 10324/32035.
- [70] C. R. A. Catlow. «Energy Minimization Techniques in Materials Modeling». En: *Handbook of Materials Modeling: Methods*. Ed. por Sidney Yip. Dordrecht: Springer Netherlands, 2005, págs. 547-564. DOI: 10.1007/978-1-4020-3286-8_28.
- [71] D. Rogel Rodríguez et al. «Estudio de los mecanismos de generación de dañado en SiGe y SiC». En: (2017). DOI: 10324/25655.
- [72] C. Freysoldt et al. «First-principles calculations for point defects in solids». En: *Rev. Mod. Phys.* 86 (2014), págs. 253-305. DOI: 10.1103/RevModPhys.86.253.
- [73] W. Windl et al. «First-Principles Study of Boron Diffusion in Silicon». En: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), págs. 4345-4348. DOI: 10.1103/PhysRevLett.83.4345.
- [74] C. Freysoldt, J. Neugebauer y C.G. Van de Walle. «Fully Ab Initio Finite-Size Corrections for Charged-Defect Supercell Calculations». En: *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), pág. 016402. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.016402.
- [75] I. Dabo et al. «Electrostatics in periodic boundary conditions and real-space corrections». En: *Phys. Rev. B* 77 (2008), pág. 115139. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.115139.
- [76] W. Humphrey, A. Dalke y K. Schulten. «VMD – Visual Molecular Dynamics». En: *Journal of Molecular Graphics* 14 (1996). <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>, págs. 33-38.
- [77] S. Nosé. «A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods». En: *The Journal of Chemical Physics* 81 (1984), págs. 511-519. DOI: 10.1063/1.447334.
- [78] N. Shuichi. «Constant Temperature Molecular Dynamics Methods». En: *Progress of Theoretical Physics Supplement* 103 (1991), págs. 1-46. DOI: 10.1143/PTPS.103.1.
- [79] W.G. Hoover. «Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions». En: *Phys. Rev. A* 31 (1985), págs. 1695-1697. DOI: 10.1103/PhysRevA.31.1695.
- [80] D. Wickramaratne et al. «Defect identification based on first-principles calculations for deep level transient spectroscopy». En: *Applied Physics Letters* 113 (2018), pág. 192106. DOI: 10.1063/1.5047808.
- [81] H.V. Atkinson y D.M. Duffy. «Calculation of activation energies for defect movement during coincidence boundary migration in nickel oxide using computer simulation techniques». En: *Acta Metallurgica* 34 (1986), págs. 2371-2380. DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(86\)90140-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(86)90140-9).
- [82] S.K. Estreicher et al. «Activation Energies for Diffusion of Defects in Silicon: The Role of the Exchange-Correlation Functional». En: *Angewandte Chemie International Edition* 50 (2011), págs. 10221-10225. DOI: 10.1002/anie.201100733.
- [83] K.J. Laidler. «The development of the Arrhenius equation». En: *Journal of chemical Education* 61 (1984), pág. 494. DOI: 10.1021/ed061p494.
- [84] Y. Hinuma et al. «Band structure diagram paths based on crystallography». En: *Computational Materials Science* 128 (2017), págs. 140-184. DOI: 10.1016/j.commatsci.2016.10.015.
- [85] A. Togo e I. Tanaka. *Spglib: a software library for crystal symmetry search*. 2018. DOI: 10.48550/arXiv.1808.01590.

REFERENCIAS

- [86] V. Wang et al. «VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code». En: *Computer Physics Communications* 267 (2021). <https://vaspkit.com/>, pág. 108033. DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108033.
- [87] I. N. Yakovkin y P.A. Dowben. «The problem of the bandgap in LDA calculations». En: *Surface Review and Letters* 14 (2007), págs. 481-487. DOI: 10.1142/S0218625X07009499.
- [88] A. Taylor y D.S. Laidler. «The Formation and Crystal Structure of Silicon Carbide». En: *British Journal of Applied Physics* 1 (1950), págs. 174-181. DOI: 10.1088/0508-3443/1/7/303.
- [89] R.I. Scace y G.A. Slack. «Solubility of Carbon in Silicon and Germanium». En: *The Journal of Chemical Physics* 30 (1959), págs. 1551-1555. DOI: 10.1063/1.1730236.
- [90] O. Auciello et al. «Materials science and fabrication processes for a new MEMS technology based on ultrananocrystalline diamond thin films». En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 16 (2004), R539-R552. DOI: 10.1088/0953-8984/16/16/r02.
- [91] D.D. Wagman. *Selected values of chemical thermodynamic properties: Tables for the first thirty-four elements in the standard order of arrangement*. Vol. 270. Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1968.
- [92] R.D. Carnahan. «Elastic properties of silicon carbide». En: *Journal of the American Ceramic Society* 51 (1968), págs. 223-224. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1968.tb11877.x.
- [93] D.W. Feldman et al. «Phonon dispersion curves by raman scattering in SiC, Polytypes 3C, 4H, 6H, 15R, and 21R». En: *Physical Review* 173 (1968), pág. 787. DOI: 10.1103/PhysRev.173.787.
- [94] G. Arlt y G.R. Schodder. «Some elastic constants of silicon carbide». En: *The Journal of the Acoustical Society of America* 37 (1965), págs. 384-386. DOI: 10.1121/1.1909336.
- [95] L.L. Snead et al. «Handbook of SiC properties for fuel performance modeling». En: *Journal of Nuclear Materials* 371 (2007). Nuclear Fuels and Structural Materials 1, págs. 329-377. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2007.05.016.
- [96] M. Stockmeier et al. «On the lattice parameters of silicon carbide». En: *Journal of Applied Physics* 105 (2009), pág. 033511. DOI: 10.1063/1.3074301.
- [97] K. Kamitani et al. «The elastic constants of silicon carbide: A Brillouin-scattering study of 4H and 6H SiC single crystals». En: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), págs. 3152-3154. DOI: 10.1063/1.366100.
- [98] R.B. More y J.C. Bokros. «Biomaterials: Carbon». En: *Encyclopedia of Medical Devices and Instrumentation*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006. DOI: 10.1002/0471732877.emd023.
- [99] F. Gao et al. «Ab initio and empirical-potential studies of defect properties in 3C – SiC». En: *Phys. Rev. B* 64 (2001), pág. 245208. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.245208.
- [100] C. Liu e I. Szlufarska. «Distribution of defect clusters in the primary damage of ion irradiated 3C-SiC». En: *Journal of Nuclear Materials* 509 (2018), págs. 392-400. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.07.010.
- [101] C. Jiang et al. «Amorphization Driven by Defect-Induced Mechanical Instability». En: *Phys. Rev. Lett.* 111 (2013), pág. 155501. DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.155501.
- [102] R. Devanathan, F. Gao y W.J. Weber. «Atomistic modeling of amorphous silicon carbide using a bond-order potential». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 255 (2007), págs. 130-135. DOI: 10.1016/j.nimb.2006.11.045.
- [103] F. Gao y W.J. Weber. «Cascade overlap and amorphization in 3C – SiC : Defect accumulation, topological features, and disordering». En: *Phys. Rev. B* 66 (2002), pág. 024106. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.024106.

- [104] N.H. Protik et al. «Phonon thermal transport in 2H, 4H and 6H silicon carbide from first principles». En: *Materials Today Physics* 1 (2017), págs. 31-38. DOI: 10.1016/j.mtphys.2017.05.004.
- [105] O.N. Liao T.and Bedoya-Martinez y G. Roma. «Stoichiometric defects in silicon carbide». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), págs. 22691-22696. DOI: 10.1021/jp107372w.
- [106] G. Roma y J.P. Crocombette. «Evidence for a kinetic bias towards antisite formation in SiC nano-decomposition». En: *Journal of Nuclear Materials* 403 (2010), págs. 32-41. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2010.06.001.
- [107] D. S. Lambert, A. Lennon y P. A. Burr. «Diffusion mechanisms of Mo contamination in Si». En: *Phys. Rev. Materials* 4 (2020), pág. 025403. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.4.025403.
- [108] X. Yan et al. «First-principles study of electronic and diffusion properties of intrinsic defects in 4H-SiC». En: *Journal of Applied Physics* 127 (2020), pág. 085702. DOI: 10.1063/1.5140692.
- [109] J. Coutinho. «Theory of the Thermal Stability of Silicon Vacancies and Interstitials in 4H-SiC». En: *Crystals* 11 (2021), pág. 167. DOI: 10.3390/cryst11020167.
- [110] C.H. Tsai et al. «Achieving junction stability in heavily doped epitaxial Si:P». En: *Materials Science in Semiconductor Processing* 127 (2021), pág. 105672. DOI: 10.1016/j.mssp.2021.105672.