

UNIVERSIDAD DE



VALLADOLID

E.T.S.I. TELECOMUNICACIÓN

## TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA DE TECNOLOGÍAS ESPECÍFICAS DE  
TELECOMUNICACIÓN, MENCIÓN EN SISTEMAS DE TELECOMUNICACIÓN

### **Simulación y caracterización de defectos en materiales cristalinos (germanio)**

### **Defects simulation and characterization in crystalline materials (germanium)**

Autor:

**D. José Miguel Sánchez Hurtado**

Tutor:

**D. Pedro López Martín**

Valladolid, 11 de Julio de 2014



---

TÍTULO: **Simulación y caracterización de defectos en materiales cristalinos (germanio)**

AUTOR: **D. José Miguel Sánchez Hurtado**

TUTOR: **D. Pedro López Martín**

DEPARTAMENTO: **Departamento de Electricidad y Electrónica**

---

**TRIBUNAL**

---

PRESIDENTE: **D. Luis Alberto Marqués Cuesta**

VOCAL: **D. Iván Santos Tejido**

SECRETARIO **D. Pedro López Martín**

SUPLENTE **Dña. Lourdes Pelaz Montes**

SUPLENTE **Dña. María Aboy Cebrián**

---

---

FECHA: **11 de Julio de 2014**

CALIFICACIÓN:

---



## Resumen de TFG

El Ge se postula como material complementario al Si en futuras generaciones de dispositivos, debido a su mayor movilidad de portadores y a que es compatible con la tecnología actual de fabricación. Una de las particularidades del Ge es la formación, durante el proceso de implantación iónica con dosis elevadas, de nano-estructuras en forma de panal de abeja denominadas *honeycombs*, que afectan negativamente a sus propiedades. Los *honeycombs* solo se observan dentro de regiones amorfas y están asociados a la creación y acumulación de un tipo de defectos puntuales (vacantes).

En este Trabajo Fin de Grado hemos analizado algunos mecanismos relacionados con la formación y crecimiento de *honeycombs* en Ge. Para ello, hemos empleado la técnica de Dinámica Molecular Clásica para crear celdas de Ge amorfo en las que hemos introducido vacantes. Se han estudiado las principales propiedades de la vacante, como la energía de formación, el volumen y su estabilidad y difusión. Asimismo, hemos analizado el comportamiento de capas amorfas de Ge con una alta concentración de vacantes cuando se someten a un recocido término o se induce la recristalización. Los resultados obtenidos ayudan a entender mejor los procesos físicos que dan lugar a la formación de estas estructuras.

## Palabras clave

*Honeycombs*, germanio, amorfo, vacantes, difusión, presión, dinámica molecular.

## Abstract

Ge is postulated as a complementary material to Si for future generations of devices, due to its higher carrier mobilities and its compatibility with the current fabrication technology. One of the most intriguing features of Ge is the formation, during the ion implantation process at high doses, of nano-structures called *honeycombs* which have detrimental effects on material properties. *Honeycombs* have been reported only inside amorphous regions and are related to the creation and accumulation of a type of point defects (vacancies).

In this TFG we have analyzed some mechanisms related to the formation and growth of *honeycombs* in Ge. We have used Classical Molecular Dynamics simulations to create regions of amorphous Ge, in which we have introduced vacancies. The main properties of vacancies have been studied, such as the formation energy, the volume or its stability and diffusion. Besides, we have analyzed the behavior of Ge amorphous layers with high concentrations of vacancies upon annealing and when recrystallization is induced. Our results contribute to a better understanding of the physics processes that play a role on the formation of *honeycombs*.

## Keywords

*Honeycombs*, germanium, amorphous, vacancies, diffusion, pressure, molecular dynamics.

## Agradecimientos

Me gustaría que estas líneas sirvan para expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que han hecho posible la realización del presente trabajo, en especial a D. Pedro López Martín, por la orientación, el seguimiento y supervisión continua del mismo, pero sobre todo por la motivación y el apoyo recibido durante todo el año.

Quiero extender mi agradecimiento a todas las personas que componen el Departamento de Electricidad y Electrónica de la Universidad de Valladolid por la calurosa acogida y el buen trato que he recibido durante todo el curso, así como a todos aquellos profesores de la ETS de Ingenieros de Telecomunicación, que de alguna manera u otra me han ayudado y aportado grandes cosas en estos últimos 4 años.

Así, también me gustaría dar las gracias a todas aquellas personas fuera de la facultad que me apoyan y me ayudan en mi día a día.

A todos ellos, muchas gracias.





# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>Introducción.....</b>	<b>3</b>
1.1	Motivación .....	3
1.2	Estado del arte .....	4
1.3	Objetivos.....	6
1.4	Estructura de la memoria .....	6
<b>2</b>	<b>Método de simulación.....</b>	<b>11</b>
2.1	Técnica de dinámica molecular clásica.....	11
2.1.1	Introducción .....	11
2.1.2	Definición del método .....	11
2.1.3	Celda MD y condiciones de contorno .....	12
2.1.4	Algoritmo de integración.....	13
2.1.5	Organización de una simulación de dinámica molecular .....	15
2.1.6	Simulación en paralelo .....	15
2.2	Potenciales interatómicos .....	16
2.2.1	Potencial de Stillinger-Weber .....	16
2.2.2	Potencial de Tersoff.....	17
2.3	Programas de procesamiento de datos y visualización .....	18
2.3.1	Procesamiento de datos.....	18
2.3.2	Programas de visualización .....	22
<b>3</b>	<b>Preparación de Ge amorfo.....</b>	<b>27</b>
3.1	Introducción .....	27
3.2	Generación de Ge amorfo mediante pares IV .....	29
3.2.1	Proceso de generación de pares IV .....	29
3.2.2	Caracterización del par IV en Ge .....	31
3.2.3	Propiedades de Ge amorfo creado a partir de pares IV .....	33
3.3	Generación de Ge amorfo mediante fusión y enfriamiento.....	34
3.3.1	Fusión de Ge cristalino .....	35
3.3.2	Proceso de enfriamiento .....	36
3.4	Comparación de las celdas de Ge amorfo obtenidas .....	37
3.5	Propiedades del Ge amorfo estudiado .....	39
3.5.1	Amorfo a 0, 1500 y 1800 K y presión 0 .....	39
3.5.2	Cálculo de la presión hidrostática y stress <i>von Mises</i> .....	40
3.6	Conclusiones.....	43

<b>4</b>	<b>Generación de vacantes en Ge amorfo .....</b>	<b>47</b>
4.1	Creación e identificación de vacantes .....	47
4.1.1	Vacantes en Ge cristalino .....	47
4.1.2	Vacantes en Ge amorfo .....	49
4.2	Propiedades de las vacantes en Ge amorfo.....	50
4.2.1	Energía de formación .....	50
4.2.2	Volumen de la vacante .....	52
4.3	Difusión.....	54
4.4	Conclusiones.....	59
<b>5</b>	<b>Ge amorfo con altas concentraciones de vacantes.....</b>	<b>63</b>
5.1	Introducción .....	63
5.2	Vacantes distribuidas de forma aleatoria.....	66
5.3	Vacantes concentradas en un único void.....	70
5.4	Diferencias entre la celda con vacantes dispersas o concentradas ..	75
5.5	Conclusiones.....	76
<b>6</b>	<b>Recristalización de Ge amorfo con altas concentraciones de vacantes.....</b>	<b>79</b>
6.1	Preparación de la muestra .....	79
6.2	Condiciones periódicas en las tres dimensiones.....	80
6.2.1	Vacantes distribuidas de forma aleatoria.....	80
6.2.2	Vacantes formando un void .....	83
6.3	Superficie libre en el eje X .....	85
6.3.1	Vacantes distribuidas de forma aleatoria.....	85
6.3.2	Vacantes formando un void .....	87
6.4	Conclusiones.....	88
<b>7</b>	<b>Conclusiones y trabajo futuro .....</b>	<b>91</b>
7.1	Conclusiones.....	91
7.2	Trabajo futuro.....	93
<b>8</b>	<b>Bibliografía.....</b>	<b>97</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Fig. 1.1:</b> Formación y evolución de <i>honeycombs</i> en Ge en función de la dosis implantada.....	4
<b>Fig. 2.1:</b> Ejemplo de visualización de resultados con Gnuplot.....	22
<b>Fig. 2.2:</b> Ejemplo de visualización con RasMol.....	24
<b>Fig. 3.1:</b> Función de distribución radial $g(r)$ de Ge amorfo (experimental) y cristalino (simulada).....	28
<b>Fig. 3.2:</b> Creación del par IV.....	30
<b>Fig. 3.3:</b> Variación de la energía de formación del par IV con la presión a la que se ve sometida la red.....	33
<b>Fig. 3.4:</b> Comparación de la $g(r)$ de Ge amorfo obtenido con pares IV con la $g(r)$ experimental.....	34
<b>Fig. 3.5:</b> Función $g(r)$ obtenida del Ge líquido junto con la experimental.....	35
<b>Fig. 3.6:</b> Comparación de las funciones $g(r)$ normalizadas obtenidas por ambos procesos de enfriamiento con la función experimental.....	37
<b>Fig. 3.7:</b> Número de átomos con coordinación distinta a 4 por ambos procesos de generación de Ge amorfo.....	38
<b>Fig. 3.8:</b> Funciones $g(r)$ de Ge amorfo obtenido por ambos procesos de generación y función experimental.....	38
<b>Fig. 3.9:</b> Número de átomos por cada división de la celda, comparando Ge amorfo a 1500K y a 1800K con Ge cristalino.....	40
<b>Fig. 3.10:</b> Ejemplo para la definición del tensor de stress.....	41
<b>Fig. 3.11:</b> Ejemplo para la definición del tensor de stress en 3D.....	42
<b>Fig. 3.12:</b> Número de átomos en función de la presión individual.....	43
<b>Fig. 3.13:</b> Número de átomos en función de la presión individual y del stress <i>von Mises</i> a 0 GPa de presión global.....	43
<b>Fig. 4.1:</b> Generación de vacantes en Ge cristalino.....	47
<b>Fig. 4.2:</b> Generación de di-vacantes suprimiendo dos vecinos de un átomo.....	48
<b>Fig. 4.3:</b> Generación de di-vacantes suprimiendo un átomo y uno de sus vecinos.....	48
<b>Fig. 4.4:</b> Comparación del número de grupos por neto antes y después de la formación de una vacante en la red.....	50
<b>Fig. 4.5:</b> Energía de formación en función de la presión local.....	51
<b>Fig. 4.6:</b> : Energía de formación en función de la presión <i>von Mises</i> de cada átomo.....	51
<b>Fig. 4.7:</b> Variación del volumen de la vacante en función de la presión local aplicada.....	53
<b>Fig. 4.8:</b> Ejemplo de la reestructuración producida según el caso 1 tras la formación de la vacante.....	55
<b>Fig. 4.9:</b> Ejemplo de la reestructuración de la red siguiendo el caso 2.....	56
<b>Fig. 4.10:</b> Ejemplo de la reestructuración de la red llevada a cabo según describe el caso 3.....	56
<b>Fig. 4.11:</b> Posición de los átomos en el segundo caso descrito incluyendo terceros vecinos.....	57
<b>Fig. 4.12:</b> Reestructuración de la red tras la formación de una di-vacante.....	58
<b>Fig. 4.13:</b> Evolución de la coordinación de los primeros vecinos de la di-vacante a lo largo del tiempo.....	58
<b>Fig. 4.14:</b> Evolución de la coordinación de los segundos vecinos de la di-vacante a lo largo del tiempo.....	59
<b>Fig. 5.1:</b> Visualización por medio de RasMol de la rodaja número 8 que contiene el rango de coordenadas de 40,1247 a 45,8568Å en el eje X.....	65

<b>Fig. 5.2:</b> Comparación del número de átomos por rodajas de Ge amorfo sin vacantes, con 112 vacantes dispersas y con 114 vacantes concentradas.....	65
<b>Fig. 5.3:</b> Número de átomos por división en aGe a 0 GPa con vacantes dispersas tras 1ns comparado con el número de átomos por rodajas si las vacantes se distribuyeran de forma uniforme.....	66
<b>Fig. 5.4:</b> Visualización de las divisiones 3 y 6 respectivamente de la red tras 1 ns.....	67
<b>Fig. 5.5:</b> Número de átomos por división en Ge amorfo a presión -3GPa con vacantes dispersas tras 1ns.....	68
<b>Fig. 5.6:</b> Visualización de las divisiones 3, 5 y 8 respectivamente de la red tras 1 ns con presión -3GPa.....	68
<b>Fig. 5.7:</b> Número de átomos por división en Ge amorfo a presión 3GPa con vacantes dispersas tras 1ns.....	69
<b>Fig. 5.8:</b> Visualización de las divisiones 6, 8 y 9 respectivamente de la red tras 1 ns con presión 3GPa.....	69
<b>Fig. 5.9:</b> Msd descrito por las partículas de la red de Ge amorfo con vacantes dispersas variando la presión.....	70
<b>Fig. 5.10:</b> Comparación del msd descrito por las partículas de la red variando la temperatura a presión 0.....	70
<b>Fig. 5.11:</b> Rodajas 7, 8 y 9 de la celda de Ge amorfo donde se aprecia la esfera inicial de vacantes.....	71
<b>Fig. 5.12:</b> Rodajas 7, 8 y 9 de la celda de Ge amorfo a presión 0 tras un recocido a 1500K durante 100ps.....	71
<b>Fig. 5.13:</b> Rodajas 7, 8 y 9 de la celda de Ge amorfo donde se sitúa la acumulación de vacantes inicialmente a presión de -3GPa.....	72
<b>Fig. 5.14:</b> Rodajas 7, 8 y 9 de la celda de Ge amorfo con concentración de vacantes tras 100ps a presión de -3GPa.....	72
<b>Fig. 5.15:</b> Rodajas 7, 8 y 9 de la celda de Ge amorfo donde se sitúa la acumulación de vacantes inicialmente a presión de 3GPa.....	73
<b>Fig. 5.16:</b> Rodajas 7, 8 y 9 de la celda de Ge amorfo con concentración de vacantes tras 100ps a presión de 3GPa.....	73
<b>Fig. 5.17:</b> Número de átomos por rodaja de Ge amorfo tras 100ps con vacantes concentradas.....	74
<b>Fig. 5.18:</b> Msd descrito por las partículas de la red de Ge amorfo con vacantes concentradas variando la presión.....	74
<b>Fig. 5.19:</b> Comparación del msd descrito por las partículas de la red de Ge amorfo con vacantes dispersas y concentradas y a diferentes presiones.....	75
<b>Fig. 6.1:</b> Interfaz Ge amorfo y Ge cristalino.....	80
<b>Fig. 6.2:</b> Evolución de la interfaz amorfo-cristal a lo largo del proceso de recristalización.....	81
<b>Fig. 6.3:</b> Rodajas de la 4 a la 7 donde se aprecian los clusters de vacantes formadas tras el proceso de recristalización.....	82
<b>Fig. 6.4:</b> Evolución de la interfaz amorfo-cristal a lo largo del proceso de recristalización donde se señala la posición inicial del void.....	83
<b>Fig. 6.5:</b> Situación final de las vacantes formadas tras el proceso de recristalización.....	84
<b>Fig. 6.6:</b> Proceso de recristalización aplicando superficie libre en el eje X con vacantes dispersas.....	86
<b>Fig. 6.7:</b> Estado de la celda tras la recristalización con vacantes dispersas.....	86
<b>Fig. 6.8:</b> Proceso de recristalización aplicando superficie libre en el eje X con vacantes concentradas señalando su posición inicial.....	87
<b>Fig. 6.9:</b> Situaciones inicial y final tras recristalización con vacantes concentradas.....	88

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1:</b> Parametrización del potencial multi-componente de Tersoff.....	17
<b>Tabla 3.1:</b> Propiedades del Ge.....	27
<b>Tabla 3.2:</b> Resultados de la caracterización del par IV en Ge.....	32
<b>Tabla 3.3:</b> Distancia de red para obtener la red a diferentes presiones.....	33
<b>Tabla 3.4:</b> Propiedades del Ge amorfo obtenido a través de pares IV.....	34
<b>Tabla 3.5:</b> Comparación de las propiedades del Ge amorfo obtenido mediante dos velocidades de enfriamiento a partir de Ge líquido a 3500K.....	36
<b>Tabla 3.6:</b> Comparación de características de Ge amorfo obtenido por diferentes procesos.....	37
<b>Tabla 4.1:</b> Volumen inicial de la vacante dependiendo de la presión hidrostática local.....	52
<b>Tabla 4.2:</b> Volumen final de la vacante y variación respecto al volumen inicial dependiendo de la presión hidrostática local.....	53
<b>Tabla 5.1:</b> Distancia de red para obtener la red a diferentes presiones a 1500K.....	66



# Capítulo 1

---

## Introducción





## 1 Introducción

El objetivo de este Trabajo fin de Grado (TFG) es estudiar los procesos que pueden conducir a la formación de estructuras tipo “panal de abeja” (*honeycombs*) que aparecen dentro de las capas amorfas de germanio (Ge). Son estructuras que pueden alcanzar grandes dimensiones (típicamente decenas de nanómetros), son muy estables pues resisten a los recocidos térmicos, y no se observan en otros semiconductores elementales. Su presencia acarrea varios efectos negativos, como un aumento de la rugosidad de la superficie o una mayor absorción de gases y contaminantes. Aunque en los últimos años numerosos trabajos científicos se han dedicado a su estudio [1], todavía no se conocen a ciencia cierta las causas que dan lugar a su formación y crecimiento. La creación de forma controlada de nano-estructuras como las observadas en Ge abriría la puerta a novedosas aplicaciones en los campos de almacenamiento de energía, sensores químicos, o fotodetectores entre otras [1].

Para realizar este estudio se han llevado a cabo simulaciones de Dinámica Molecular Clásica, una de las técnicas utilizadas por el grupo de Modelado Multi-Escala de Materiales (<http://www.ele.uva.es/~mmm/>) del Departamento de Electricidad y Electrónica de la Universidad de Valladolid. Las simulaciones se han ejecutado en uno de los clusters de ordenadores (Beta) de que dispone el grupo, lo que ha permitido simular celdas con un gran número de átomos en poco tiempo, debido a la gran potencia de cálculo disponible y a la posibilidad de realizar simulaciones en paralelo.

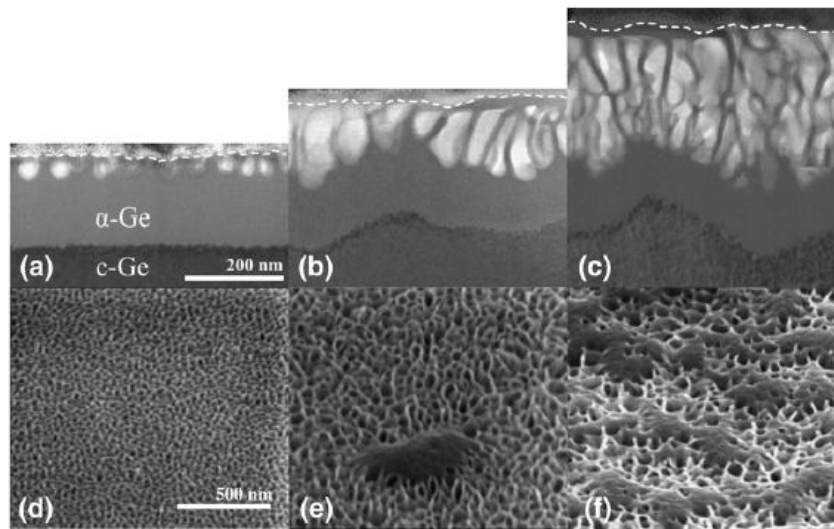
### 1.1 Motivación

El Ge es un material semiconductor que se utilizó para fabricar los primeros transistores de estado sólido. Sin embargo poco después fue remplazado por el silicio (Si) debido a que este último presentaba ciertas ventajas tecnológicas, como por ejemplo un óxido que podía ser empleado para fabricar las estructuras metal-aislante-semiconductor de los transistores de efecto de campo. Hoy en día la industria microelectrónica está basada fundamentalmente en el Si, aunque en los últimos años el Ge tiene cada vez mayor presencia. En el año 2003 Intel presentó los transistores basados en Si tensionado, en los que utilizaba una capa de silicio-germanio (SiGe) para generar tensión en el canal produciendo un aumento en la movilidad de los portadores y por tanto en la velocidad del dispositivo.

En la actualidad se considera que el Ge podría sustituir al Si al menos en las zonas activas de los dispositivos, pues su escasez y elevado coste hacen inviable construir transistores enteramente basados en Ge. Las principales ventajas que aporta el Ge es su mayor movilidad de portadores (sobre todo de huecos) y su compatibilidad con la tecnología actual de fabricación diseñada para el Si. Los dos materiales presentan la misma estructura cristalina (red de diamante) y una distancia de red similar (un 4% superior en Ge). Sin embargo el Ge también posee algunas diferencias notables con respecto al Si. En primer lugar su energía de gap (0.67eV) es menor que la del Si (1.11eV), lo que aumenta notablemente las corrientes de fuga y por tanto el consumo de los transistores. Además presenta una temperatura de fusión menor que el Si y amorfiza (pierde su estructura cristalina) con relativa facilidad. Durante el proceso de implantación

iónica la amorfización del Ge ocurre con dosis menores y con iones más ligeros que los necesarios para amorfizar Si.

Uno de los aspectos más llamativos y particulares del Ge está relacionado con su fase amorfa. Se ha observado que en determinadas condiciones se forman nanoestructuras en forma de panal de abeja dentro de una capa amorfa de Ge [1]. Son observables macroscópicamente (dimensiones de decenas o centenares de nm) y su aspecto recuerda al de grandes cavidades separadas por finas paredes. Su formación suele venir acompañada de un hinchamiento de la superficie, que tiene un aspecto rugoso y que presenta porosidad. La formación de este tipo de estructuras afecta negativamente a las propiedades del dispositivo, aunque existen propuestas para la utilización de estas cavidades para múltiples aplicaciones como la fabricación de sensores o el almacenamiento de energía [2]. Las propiedades particulares de estas estructuras y el hecho de que no aparezcan en un material tan similar al Ge como el Si, han motivado el interés de la comunidad científica por el estudio de los *honeycombs* de Ge.



**Fig.1.1:** Formación y evolución de *honeycombs* en Ge en función de la dosis implantada. Las imágenes (a)-(c) corresponden a un corte transversal de la muestra, mientras que las imágenes (d)-(f) muestran el aspecto de la superficie. Figura extraída de la referencia [3].

## 1.2 Estado del arte

La formación de estructuras tipo panal de abeja y la aparición de porosidad ha sido observado, además de en Ge, en semiconductores compuestos como InSb, GaSb o GaN [1]. Las nano-estructuras pueden producirse mediante varios procesos tecnológicos, como la deposición del material o por implantación iónica. La implantación iónica es ampliamente utilizada durante la fabricación de dispositivos como método para introducir dopantes en un sustrato de forma controlada. Como el material es bombardeado con iones de alta energía, se genera daño en la red pues las colisiones de los iones descolocan los átomos de la red. Cuando la dosis (número de iones) implantada es elevada el daño acumulado puede ser suficiente para que el material pierda su estructura cristalina y se convierta en amorfo. La aparición de *honeycombs* en Ge solo ocurre dentro de regiones amorfas. Se desconoce por qué no se forman estas estructuras en la fase cristalina de Ge.

El proceso de formación de nano-estructuras mediante implantación iónica es el siguiente. Cuando la dosis implantada es lo suficientemente alta la región bombardeada se convierte en amorfa. Si continúa el proceso de implantación iónica se empieza a observar pequeñas cavidades (voids) dentro de la capa amorfa, la superficie se vuelve rugosa y el material se hincha. Si el proceso se mantiene aparecen los *honeycombs* dentro de la capa amorfa, que se pueden describir como un conjunto de cavidades separadas entre sí por finas paredes de material.

La formación de *honeycombs* depende fundamentalmente de la dosis implantada y de la masa del ión, y apenas se ve influenciada por la energía del ión o la velocidad de la implantación (dose rate) [3]. En particular se ha observado que en implantaciones de Ge sobre Ge se requieren dosis superiores a  $2 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> para que aparezcan. El proceso de formación de *honeycombs* es dependiente de la temperatura: existe una ventana de temperaturas, entre -50 y 200°C, en la que ocurre [4]. En primer lugar si la temperatura es elevada se evita la formación de la región amorfa y por tanto la aparición de *honeycombs*. Es muy interesante que a temperaturas muy bajas no se formen este tipo de nano-estructuras. Esto implica que es necesaria la participación de algún proceso activado térmicamente en la formación de los *honeycombs*.

Hay que destacar también que los estudios experimentales muestran que deben existir inicialmente pequeños voids en la capa amorfa para que se formen los *honeycombs* [5]. Esto puede ocurrir durante el proceso de deposición del material sobre un sustrato existente, o debido a la transferencia de energía en la implantación iónica. En este último caso la colisión de iones masivos puede provocar pequeños huecos en el sustrato, debido a la fusión y posterior enfriamiento de pequeñas regiones. La necesidad de que existan estos voids iniciales indica que pueden actuar como semillas para la formación de *honeycombs*. Si continúa el proceso de implantación estos voids de pequeño tamaño irán creciendo y fusionándose con otros cercanos formándose las grandes estructuras huecas características de los *honeycombs*.

Actualmente existen dos teorías para explicar la formación de nano-estructuras en Ge. La primera de ellas radica en la formación de vacantes aisladas (definidas en el cristal como posiciones de red no ocupadas) y su acumulación, dando lugar a grupos de vacantes (voids) de grandes dimensiones. Se basa en estudios que defienden que los intersticiales (en el cristal átomos fuera de posiciones de red) y las vacantes dentro de Ge amorfo en gran medida no se recombinan, por lo que existiría una gran concentración de ambos defectos [6]. Para que se formaran los *honeycombs* los intersticiales tendrían que distribuirse por la región o terminar en la superficie y no interaccionar con las vacantes, que a su vez deberían ser bastante estables. Por el contrario, existe otra teoría según la cual sería necesaria la formación directamente de voids durante el proceso de implantación iónica (debido a ondas de choque que provoquen micro-explosiones, o fusión y enfriamiento local) que irían posteriormente aumentando de tamaño y fusionándose entre ellos. Como defensa de esta teoría se ha observado la formación de *honeycombs* siguiendo la dirección de implantación, es decir están distribuidos siguiendo el mismo ángulo con el que se implantaron los iones. Esto demuestra que la formación de nano-estructuras está directamente relacionada con la transmisión de energía del ión a la red.

De todo lo dicho anteriormente está claro que las vacantes, y sus agrupaciones, es la base que sustenta los *honeycombs*. La dependencia con la temperatura parece indicar que es necesario que se alcance cierta temperatura para que las vacantes puedan moverse y agruparse. A su vez se necesitaría que los voids que existan dentro de la región amorfa sean lo suficientemente estables como para no desaparecer y permitir de esa manera que se unan a ellos otras vacantes, aumentando así de tamaño.

### 1.3 Objetivos

El objetivo que se persigue con este Trabajo Fin de Grado es analizar algunos de los mecanismos que pueden estar relacionados con la formación de los *honeycombs* en Ge. En particular se calculará la energía de formación de las vacantes en la región amorfa y su volumen asociado, y se analizará su estabilidad y su difusión. Igualmente se estudiará la posibilidad de que vacantes previamente creadas pueden agruparse y formar voids, y se comprobará si voids de gran tamaño desaparecen o son estables frente a un recocido térmico. Este estudio se completará analizando el efecto que la presión puede ejercer sobre los parámetros anteriores. Una parte importante del trabajo se centrará en definir métodos y procedimientos que puedan ser de utilidad en el estudio de este fenómeno, como por ejemplo criterios para identificar vacantes dentro de una región amorfa o formas de calcular la presión local a la que se ven sometidos los átomos.

Este Trabajo Fin de Grado no pretende ser un estudio sistemático y estadístico de los *honeycombs* de Ge, sino que busca analizar mecanismos básicos relacionados con este fenómeno, y sentar las bases para futuros estudios sobre nano-estructuras de Ge.

### 1.4 Estructura de la memoria

La presente memoria se estructura en 8 capítulos en los que se expondrán resultados obtenidos en el presente Trabajo Fin de Grado:

En el actual capítulo se presenta una introducción sobre el problema planteado así como el estado actual de la investigación sobre Ge. También se dedica un apartado para expresar los objetivos que se plantean con este Trabajo Fin de Grado.

En la segunda sección de esta memoria, se repasan los conceptos de la técnica de Dinámica Molecular, se exponen los potenciales disponibles y se justifica la elección del potencial de Tersoff como el potencial utilizado en las simulaciones. Por último, se exponen los programas desarrollados en lenguaje C para el procesado de datos y resultados; así como los programas de visualización empleados.

En el tercer capítulo se explican los dos métodos empleados para la formación de una región de Ge amorfo y se realiza una comparación de las propiedades del Ge amorfo obtenido por ambos procedimientos para justificar cuál de los procesos obtiene un resultado mejor. Por último, en esta sección se formarán las celdas de Ge amorfo a diferentes temperaturas que emplearemos en las simulaciones y se definirán los conceptos de *presión hidrostática* y *presión de von Mises* para calcular dichas propiedades de los átomos de la celda y representar sus distribuciones.

En el cuarto capítulo, se tratará sobre la creación e identificación de vacantes en Ge amorfo, y se estudiarán algunas de sus propiedades como la energía de formación o el volumen de la vacante, terminando con un apartado dedicado a examinar la difusión de las vacantes.

En el quinto capítulo examinaremos la presencia de altas concentraciones de vacantes en Ge amorfo a 1500K, creando un 1% de vacantes sobre el total de átomos de la red, situándolos en la red de dos formas: distribuidas en la red o concentradas en una zona formando una esfera. Tras su disposición en la red, observaremos su evolución con el tiempo.

En el capítulo sexto, se expondrá la recristalización llevada a cabo en las celdas de Ge amorfo en las que se ha introducido vacantes de forma dispersa y concentrada, aplicando diferentes condiciones de contorno en los ejes del espacio.

En la séptima sección resumiremos las conclusiones más importantes de los resultados obtenidos en este Trabajo Fin de Grado.

Por último, el capítulo final recogerá toda la bibliografía empleada para obtener los datos experimentales y simulados que hemos utilizado para comparar nuestros datos y resultados.



# **Capítulo 2**

---

## **Método de simulación**





## 2 Método de simulación

En el presente capítulo se describirá de forma específica el método de simulación empleado para la realización de este Trabajo fin de Grado, así como un conjunto de programas adicionales utilizados para el procesamiento de los datos. Así, examinaremos en primer lugar la técnica de dinámica molecular clásica, seguido por una descripción del potencial inter-atómico empleado en nuestro estudio. Como veremos esta técnica es muy adecuada para el objetivo de este TFG, pues permite obtener información sobre los procesos físicos del material simulado, y en particular sobre las características del Ge en su fase amorfa, así como la estabilidad y evolución de vacantes dentro de la red amorfa. Por último describiremos los programas empleados para la preparación de las celdas de simulación, el procesado de los datos y la visualización de los resultados.

### 2.1 Técnica de dinámica molecular clásica

#### 2.1.1 Introducción

El objetivo de una simulación por ordenador es determinar las propiedades del sistema físico bajo estudio, como pueden ser por ejemplo sus magnitudes termodinámicas. Para ello es necesario plantear las ecuaciones diferenciales que gobiernan el sistema y resolverlas de forma numérica [7]. El término de dinámica molecular engloba a un conjunto de técnicas de simulación atomísticas. Estas abarcan desde técnicas más fundamentales basadas en la mecánica cuántica y en la resolución de la ecuación de Schrödinger (primeros principios o *ab-initio*), hasta métodos que utilizan las leyes de la mecánica clásica y potenciales semi-empíricos, que reciben el nombre de métodos de Dinámica Molecular Clásica (CMD). La dinámica molecular clásica, al no incluir la descripción electrónica del sistema, puede abarcar escalas temporales y espaciales mayores, por lo que es una poderosa herramienta para el estudio de sistemas complejos de la materia. Sin embargo la exactitud de las simulaciones está limitada por la precisión con la que el potencial semi-empírico describe las interacciones entre los átomos.

#### 2.1.2 Definición del método

Esta técnica permite calcular las trayectorias de los átomos o partículas que forman la materia, permitiendo simular el comportamiento microscópico del sistema físico. A partir de este conocimiento se pueden obtener los valores de diferentes propiedades macroscópicas.

En el método de la dinámica molecular la dinámica de las partículas está gobernada por las leyes de la dinámica clásica, es decir, el movimiento de las partículas se realiza de acuerdo con las leyes de Newton del movimiento [8]. En la mayoría de los casos, las interacciones vienen determinadas a través de una energía potencial  $U$ . En nuestro caso, dicha energía potencial depende de las posiciones  $\vec{r}_i$  de cada una de las partículas respecto a un sistema de referencia inercial:

$$U = U(r_1, r_2, \dots, r_N) \qquad \text{Ec. 2.1}$$

Siendo  $N$  el número de partículas que componen el sistema. La expresión analítica de la energía potencial viene determinada por el potencial semi-empírico utilizado para describir el sistema.

La fuerza sobre cada una de las partículas puede obtenerse calculando la derivada de este potencial aplicado a cada eje del sistema:

$$F_{ij} = \frac{dU}{dr_{ij}}(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad \begin{array}{l} (i = 1, 2, \dots, N) \\ (j = x, y, z) \end{array} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Con esto, a partir de una configuración inicial de posiciones y momentos se podrán determinar las trayectorias que siguen las partículas del sistema a lo largo del tiempo integrando las ecuaciones de Newton:

$$m_i \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{p}_i \quad \text{Ec. 2.3}$$

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = \vec{F}_i \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde  $m_i$  y  $p_i$  son la masa y el momento lineal de la partícula  $i$  respectivamente. Estas ecuaciones se discretizan para ser resueltas en un ordenador, introduciendo un error en la aproximación al utilizar variables discretas y operadores en diferencias finitas. Este error depende del algoritmo que se escoja y de los recursos de memoria disponibles, así como de la velocidad del ordenador utilizado, siendo menor cuanto mejores sean estas características del ordenador. La información sobre el sistema, como las magnitudes termodinámicas, se calcula a partir de promedios temporales a lo largo de la simulación.

En definitiva, la técnica de dinámica molecular clásica utiliza un potencial semi-empírico para modelar la interacción entre átomos, no considerando los efectos debidos a las nubes de electrones, pudiendo acceder de esta forma a escalas espaciales y temporales superiores a otras técnicas más fundamentales. La escala de tamaños que se puede simular es del orden de millones de átomos, con unos tiempos máximos de simulación del orden de cientos de nanosegundos.

### 2.1.3 Celda MD y condiciones de contorno

La *celda MD* es el volumen elemental por el que se desplazan las  $N$  partículas que constituyen el sistema de simulación. En dicho volumen se asegura una densidad constante  $\rho$ , por lo que la magnitud del volumen  $V_{MD}$  se calcula como:

$$V_{MD} = \frac{N}{\rho} \quad \text{Ec. 2.5}$$

En gases y líquidos la forma de la celda MD es irrelevante en equilibrio térmico y considerando volúmenes suficientemente grandes [9], pero para sistemas sólidos puede marcar diferencias. Para sistemas en estado cristalino, el volumen de dicha celda también

es importante [8]. En nuestro estudio, la celda MD es un volumen aproximadamente cúbico, aunque este puede adoptar otras formas, por ejemplo de paralelepípedo.

Si suponemos que en nuestra simulación usamos una celda MD cúbica de lado  $L$ , en este volumen tenemos 6 superficies en las que debemos imponer unas *condiciones de contorno*. Las condiciones más usuales que aplicaremos en nuestro estudio son las *condiciones periódicas*, pero también aplicaremos *condiciones libres* en alguno de los ejes para el caso de estudio del capítulo 6.2, en concreto en el eje  $x$ .

- Aplicando *condiciones periódicas*, la celda MD se repite un número infinito de veces en las tres direcciones del espacio. Cada réplica de la celda se denomina celda imagen, y las partículas que contienen son llamadas a su vez *partículas imagen*. Las posiciones de las partículas en la celda MD están representadas por vectores de posición  $\vec{r}_i$  comprendidos entre 0 y  $L$ . Si una partícula  $i$  se encuentra en la celda básica, sus respectivas partículas imagen están representadas por:

$$\vec{r}_{i'} = \vec{r}_i + \vec{n}L \quad \text{Ec. 2.6}$$

$$\vec{p}_{i'} = \vec{p}_i \quad \text{Ec. 2.7}$$

donde  $\vec{n} = (n_1, n_2, n_3)$  es un vector de números enteros. Con estas condiciones, si una partícula incide sobre una de las superficies límites de la celda, dicha partícula se ve sustituida por la partícula imagen que entra a través de la superficie límite opuesta con la misma velocidad con la que salió, creando un volumen cuasi-infinito. De este modo, se asegura la conservación de un número de partículas en la celda básica, y dichas partículas experimentan el efecto de verse embebidas en un volumen infinito.

- Por otro lado, en nuestras simulaciones emplearemos otro tipo de condiciones denominadas *condiciones libres* en las superficies de las direcciones del espacio que se requiera. En estas condiciones, en la dirección que se ve involucrada no existirán partículas imagen, por lo que si una partícula incide sobre una de las superficies límites de la celda sale de ella, sin entrar por la superficie límite opuesta como ocurría en el caso anterior. En este caso, nuestra celda puede expandirse en el espacio en la dirección que se ve afectada por estas condiciones.

En cualquiera de ambos casos, el tamaño de la celda básica debe ser suficientemente grande para que los resultados no dependan de las condiciones aplicadas en las superficies.

### 2.1.4 Algoritmo de integración

La técnica de dinámica molecular requiere la resolución de las ecuaciones de Newton por medio de una discretización, por lo que es necesario aplicar operadores de resolución en diferencias finitas. La idea esencial es la división del tiempo en pequeños intervalos  $\Delta t$  en los cuales se calculan las magnitudes de interés. Todos los algoritmos de

dinámica molecular asumen que las propiedades del sistema, tales como posiciones, velocidades, etc, se aproximan por series de Taylor las cuales se van a truncar en diferentes niveles dependiendo del algoritmo.

En cada intervalo de tiempo  $\Delta t$  se deben realizar las siguientes operaciones:

- Evaluar la energía potencial de sistema a partir de las posiciones actuales de las partículas.
- Derivar la fuerza para cada partícula.
- Obtener la aceleración para cada partícula.
- Calcular nuevas posiciones a partir de la aceleración, velocidad y posiciones actuales.

En las simulaciones que examinaremos en capítulos posteriores, el algoritmo de integración utilizado es el *algoritmo de Verlet* [10], que determina la fuerza que actúa sobre una partícula. Para realizar este cálculo, Verlet desarrolló un algoritmo que permite minimizar el tiempo de búsqueda de vecinos, ya que para calcular la fuerza que interactúa sobre una partícula sería necesario calcular la distancia de una partícula al resto, lo cual aplicado a todas las partículas requiere un gran número de operaciones. Como el potencial semi-empírico que se usa en la simulación tiene un radio de corte  $r_c$ , las partículas que distan más de dicha distancia no se consideran, por lo que se realizaría una gran cantidad de cálculos innecesarios, aumentando el tiempo de ejecución.

El algoritmo desarrollado por Verlet realiza lo siguiente: cada  $n$  interacciones calcula  $N(N-1)/2$  distancias (que suponen las distancias entre todas las partículas), y para cada partícula guarda en una lista todas las partículas que se encuentran a una distancia menor de  $r_m$ , donde  $r_m$  es un valor superior a  $r_c$ . En las siguientes  $n-1$  interacciones, solo se tienen en cuenta las partículas de la lista, reduciendo notablemente el tiempo de ejecución. Si se aumenta el valor de  $r_m$  disminuye la frecuencia con la que las tablas son actualizadas, pero por el contrario el tiempo necesario para la evaluación de distancia aumenta, por lo que el valor de  $r_m$  debe escogerse a partir de un valor de compromiso.

Las principales ventajas de este algoritmo son:

- Es un algoritmo simple.
- Es combinable con otros algoritmos.

Por el contrario, este algoritmo también presenta desventajas como [11]:

- Las listas deben guardar más vecinos de los necesarios para el cálculo de fuerzas, por lo que se requieren mayores recursos de memoria.
- Se pierde gran parte del tiempo de cálculo, ya que cada  $n$  interacciones se deben volver a calcular todas las distancias entre partículas.
- La variación del tiempo del cálculo con el número de partículas es cuadrática.

### 2.1.5 Organización de una simulación de dinámica molecular

En una simulación de un sistema por dinámica molecular se pueden distinguir tres partes:

#### ➤ Inicialización

En esta primera fase se realiza la asignación de las condiciones iniciales. Dependiendo del algoritmo de integración que empleemos, tendremos diferentes conjuntos de variables para inicializar. En la mayoría de las ocasiones las condiciones iniciales no son conocidas, por lo que tendremos que encontrar la solución en la Mecánica Estadística: colocamos los átomos en sus posiciones de equilibrio en la red y les asignamos unas velocidades iniciales. En nuestras simulaciones distribuimos las velocidades iniciales de los átomos de forma aleatoria, siguiendo una distribución gaussiana. Hay que tener en cuenta que debido al teorema de equipartición de la energía, la energía inicial suministrada al sistema (exclusivamente cinética) se repartirá a partes iguales en energía potencial y cinética.

#### ➤ Equilibrado

Después del paso anterior, es difícil que el estado inicial corresponda a una situación de equilibrio, por lo que se requiere de una fase de equilibrado para obtener las condiciones que se deseen reproducir.

Para conseguir esto, en simulaciones a temperatura constante, cada cierto tiempo se realiza un reescalado de velocidades, lo que supone un aumento o un descenso de la energía cinética hasta que se alcancen las condiciones deseadas.

#### ➤ Cálculo

Finalmente, cuando se ha alcanzado el estado de equilibrio, se deja evolucionar el sistema en unas condiciones determinadas, por ejemplo manteniendo constante el número de átomos, el volumen y la energía total de la celda (simulación NVE), y se calculan las magnitudes de interés.

### 2.1.6 Simulación en paralelo

La técnica de dinámica molecular es muy exigente en cuanto a cuestiones de hardware. Los recursos de memoria disponibles y la velocidad de procesamiento son propiedades fundamentales que van a limitar el tamaño del sistema y el tiempo de simulación. La simulación en paralelo es aquella que dispone de varios procesadores independientes que pueden realizar operaciones al mismo tiempo, comunicando sus resultados entre sí. En estas condiciones, con el uso de varios procesadores trabajando en paralelo se pueden abarcar mayores dimensiones y tiempos de simulación.

Las simulaciones cuyos resultados se presentan en los capítulos 3, 4, 5 y 6 han sido llevadas a cabo en el clúster de ordenadores *Beta* del Grupo de Modelado Multiescala de Materiales (<http://beta.ele.uva.es/ganglia/>) de la Universidad de Valladolid, el cual cuenta con 15 nodos con 8 microprocesadores cada uno, que funcionan a una frecuencia de reloj de 2992MHz y poseen una memoria RAM de 8Gbytes, más un nodo adicional reservado

para la gestión del clúster. Cuenta además con dos discos duros de 1 TByte cada uno para el almacenamiento de los resultados de las simulaciones.

Para poder acceder al clúster de forma remota, se ha empleado el programa *X-Win32*, el cual permite desplazarse por los directorios y ejecutar acciones desde el ordenador local a partir de un terminal con líneas de comandos. Para realizar el intercambio de ficheros entre el clúster y el ordenador local desde el que trabajamos, el software empleado es *SSH Secure File Transfer Client*, el cual con una interfaz gráfica más cómoda para el usuario permite el intercambio de ficheros de manera muy sencilla y de forma rápida.

El simulador de dinámica molecular empleado es LAMMPS [Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator] (<http://lammps.sandia.gov/>), que es un código de libre distribución desarrollado en C++ diseñado para ejecutarse en máquinas monoprocesador o en paralelo. Su rango de aplicación es muy amplio, ya que permite modelar un gran número de materiales. El desarrollo de LAMMPS comenzó a mediados de los años 90 en virtud a un acuerdo de investigación y desarrollo cooperativo entre dos laboratorios del Departamento de Energía de Estados Unidos (Sandia y LLNL) y tres compañías (Cray, Bristol Myers Squibb y Dupont). El grupo principal de desarrolladores de LAMMPS está en los laboratorios Sandia National Labs dirigido por Steve Plimpton, Aidan Thompson, Paul Crozier y Axel Kohlmeyer.

## 2.2 Potenciales interatómicos

El estudio de materiales semiconductores mediante simulaciones de Dinámica Molecular Clásica necesita de la existencia de potenciales interatómicos que describan de forma precisa las interacciones entre los átomos del material. Los dos potenciales más comúnmente utilizados para simular tanto Si como Ge son el potencial desarrollado por Stillinger-Weber [12] y el potencial propuesto por Tersoff [13]. Ambos potenciales fueron creados inicialmente para describir Si, y posteriormente se modificaron para modelar Ge. Aunque ambos potenciales modelan correctamente estos materiales, presentan notables diferencias tanto en la formulación como en la descripción de sus propiedades físicas. En muchas ocasiones la elección de uno u otro potencial dependerá del tipo de estudio que se pretenda realizar. A continuación se describen brevemente los dos potenciales.

### 2.2.1 Potencial de Stillinger-Weber

Frank H. Stillinger y Thomas A. Weber desarrollaron en 1985 un potencial para describir Si [12], que posteriormente fue adaptado para modelar Ge [14]. En el caso de Ge, este potencial no representaba de forma adecuada la escala de temperaturas, obteniéndose una temperatura de fusión muy superior a la real. La formulación de este potencial permite modificar de forma relativamente sencilla sus parámetros para obtener una mejor descripción de determinadas propiedades físicas. Diferentes autores han propuesto nuevas formulaciones del potencial de Stillinger-Weber para Ge, consiguiendo reproducir la temperatura de fusión correcta [15]. El potencial de Stillinger-Weber es apropiado para representar cualitativamente las fases líquida y cristalina de los semiconductores, pero no es adecuado para describir de forma correcta la fase amorfa [7]. Este es el motivo fundamental por el que no empleamos este potencial en nuestro estudio.

### 2.2.2 Potencial de Tersoff

En 1986 J. Tersoff desarrolló un nuevo potencial funcionalmente distinto con el propósito de conseguir una descripción apropiada de las estructuras no tetraédricas del Si [16] aspecto en el que fallaban todos los potenciales anteriores. Este primer potencial (Tersoff 1) presentaba importantes limitaciones, pues no conseguía estabilizar la estructura de diamante del Si.

Posteriormente desarrolló una nueva formulación para su potencial (Tersoff 2) [17] que se basaba en que la fuerza de enlace que actúa sobre un átomo en una determinada estructura depende tanto del número de vecinos como de su posición. Ese mismo año, Tersoff publicó otra parametrización de su potencial (Tersoff 3) [18], que mantenía la expresión analítica de Tersoff 2 pero que proporcionaba una mejor descripción de las propiedades de los materiales covalentes. Es este potencial el que se usa mayoritariamente hoy en día para describir Si, aunque presenta algunas limitaciones importantes, pues proporciona una temperatura de fusión muy superior al valor experimental. Sin embargo se han desarrollado expresiones que permiten establecer una equivalencia entre la escala de temperatura de Tersoff y la escala de temperatura real [19].

Finalmente, el potencial que vamos a utilizar para nuestras simulaciones es la última versión desarrollada del potencial de Tersoff [13]. Está basada en el potencial Tersoff 3 pero es una versión multi-componente para describir sistemas donde existiera Si y otros elementos como C, Ge, etc. Esta versión es la única que contiene parámetros para Ge. En la Tabla 2.1 se muestran los parámetros de este potencial para Si y Ge.

**Tabla 2.1:** Parametrización del potencial multi-componente de Tersoff

	Si	Ge
A(eV)	$1,8308 \times 10^3$	$1,769 \times 10^3$
B(eV)	$4,7118 \times 10^2$	$4,1923 \times 10^2$
$\lambda (\text{\AA}^{-1})$	2,4799	2,4451
$\mu (\text{\AA}^{-1})$	1,7322	1,7047
$\beta$	$1,1000 \times 10^{-6}$	$9,0166 \times 10^{-7}$
n	$7,8734 \times 10^{-1}$	$9,0166 \times 10^{-1}$
c	$1,0039 \times 10^5$	$1,0643 \times 10^5$
d	$1,6217 \times 10^1$	$1,5652 \times 10^1$
h	$-5,9825 \times 10^{-1}$	$-4,3884 \times 10^{-1}$
R (Å)	2,7	2,8
S (Å)	3,0	3,1
	$\chi_{C-Si} = 0,9776$	$\chi_{Si-Ge} = 1,00061$

Al igual que ocurre con Si el potencial multi-componente de Tersoff proporciona una temperatura de fusión para Ge (2448K) [20] muy superior a la experimental (1211K). Para Ge no existe ninguna expresión analítica que haga equivaler ambas escalas de temperatura, lo que dificulta la comparación de los resultados de la simulación con datos experimentales. En las simulaciones realizadas en este trabajo hemos utilizado la versión multi-componente del potencial de Tersoff para Ge, pues es un potencial ampliamente utilizada, bien testado y que describe correctamente la fase amorfa del Ge.



## 2.3 Programas de procesamiento de datos y visualización

Durante la realización del Trabajo Fin de Grado se han desarrollado varios programas en lenguaje C para la modificación de los parámetros de la celda de simulación, la generación de defectos en la red y el procesamiento de los datos de las simulaciones. Por otro lado, hemos empleado dos programas de visualización para la representación gráfica de los resultados.

### 2.3.1 Procesamiento de datos

En total han sido cinco los programas que se han tenido que desarrollar en lenguaje C para preparar la celda de simulación y procesar de forma automatizada los resultados de las simulaciones. Como paso previo al lanzamiento de una simulación, en algunas ocasiones ha sido necesario modificar las dimensiones de la celda para establecer una presión inicial, o introducir defectos en la red y poder analizar su evolución. Finalizadas la simulación los datos proporcionados por LAMMPS deben procesarse para identificar defectos, determinar el número de coordinación o escribirlos en el formato adecuado para poder ser leídos por otros programas. A continuación se describe la función y los parámetros de entrada y salida de estos programas.

#### 2.3.1.1 Modificación de las dimensiones de la celda MD

La función de este programa es escalar las dimensiones de la celda de simulación y por tanto las posiciones de todos los átomos con el objetivo de modificar la presión hidrostática a la que se ven sometidos los átomos. Este programa toma como entrada una red de  $N$  átomos con una distancia de red  $a1$ , en el que un átomo  $i$  tiene como coordenadas  $(x_i, y_i, z_i)$ . Al programa se le debe indicar la distancia de red final que se quiera considerar que denominaremos  $a2$ . Con ambas distancias de red, el programa calcula un factor de escalado  $\alpha$  definido como:

$$\alpha = \frac{a2}{a1} \quad \text{Ec 2.8}$$

Una vez calculado el factor de escalado, tanto las dimensiones de la celda como las coordenadas de los átomos se ven modificadas por este factor  $\alpha$ , siendo las coordenadas finales del átomo  $i$   $(\alpha \cdot x_i, \alpha \cdot y_i, \alpha \cdot z_i)$ . Aumentando o disminuyendo las dimensiones de la celda de simulación se puede someter a todos los átomos a una presión hidrostática (compresión o tensión), aplicada de manera uniforme en los 3 ejes lo que nos permite estudiar el efecto de la presión sobre las propiedades del material.

#### 2.3.1.2 Generación de pares IV y cálculo de la función $g(r)$

Uno de los métodos para obtener una red de Ge amorfo es la generación y acumulación de pares IV. Un par IV consiste en desplazar dos átomos de una red cristalina de su posición de red, rompiendo su estructura y modificando los enlaces con los átomos de alrededor. Por lo tanto, creando un par IV obtendríamos cuatro defectos puntuales, dos átomos desplazados y dos retículos vacíos, pero sin que exista ningún átomo en exceso o en defecto. Esto añade desorden en la red y cuando el número de pares IV es elevado el



material se vuelve amorfo. En el capítulo 3 se tratará con mayor detalle el par IV examinando sus propiedades para Ge y utilizándolo para generar Ge amorfo.

La función de distribución radial  $g(r)$  se define como el número de átomos que se encuentran dentro del volumen de una corona esférica de espesor  $\Delta r$ , situada a una distancia  $r$  de un átomo central cualquiera. La función  $g(r)$  se utiliza para estudiar la estructura de una red pues permite determinar la posición relativa de los vecinos de los átomos. En el Capítulo 3 se representará la función  $g(r)$  para diferentes celdas de Ge amorfo, tratando este concepto en mayor detalle.

Una vez definidos ambos conceptos, vamos a examinar lo que hace este programa. Como entrada recoge un fichero de salida de LAMMPS en el que se muestra el promedio temporal de todos los átomos de la simulación. En particular en el fichero aparece el número identificativo de cada átomo y sus coordenadas  $x, y, z$  expresadas en angstroms. A continuación el programa muestra un menú para elegir la opción que se desee realizar: crear pares IV u obtener la función  $g(r)$ .

- Si lo que se desea es crear pares IV, debemos indicarle al programa el número total de pares IV que queramos crear en la red, así como la distancia mínima que debe existir entre dichos defectos. Si disponemos de una red con  $N$  átomos, la cantidad máxima de pares IV que se pueden crear en la red es de  $N/2$ , siempre y cuando el criterio de separación nos lo permita. Para generar los pares IV se utilizan dos parámetros que indican cómo han de desplazarse los átomos para formar el par IV. El proceso de formación del par IV y la generación de Ge amorfo por este método se describen en detalle en el Capítulo 3.

Como salida se obtiene un archivo de texto indicando para cada par IV creado los átomos involucrados, el centro de masas del par IV, así como las nuevas coordenadas de los átomos desplazados.

- La otra opción que permite el programa es la generación de la función  $g(r)$  de la red que tengamos como entrada. Para ello, debemos indicarle al programa la anchura que queramos que tengan las divisiones ( $\Delta r$ ) para su representación. Cuanto menor sea la anchura de las divisiones, mejor será la resolución de la función  $g(r)$  que obtengamos, ya que dispondremos de mayor número de puntos para su representación gráfica.

El programa devuelve como salida un fichero de texto donde se indica la posición de cada una de las divisiones ( $r$ ) y el valor de la función  $g(r)$  en esa posición.

Hay que indicar que LAMMPS también puede calcular automáticamente la función  $g(r)$  durante la simulación mediante el *compute rdf*. Sin embargo este cálculo se realiza solo hasta la distancia de corte del potencial (3.1Å), lo que en la práctica limita la función  $g(r)$  a poco más que primeros vecinos. Por este motivo hemos utilizado este programa y no LAMMPS para obtener la función de distribución radial.

### 2.3.1.3 Generación de vacantes

Uno de los aspectos importantes de este estudio es analizar la estabilidad y evolución de vacantes en Ge amorfo. Necesitamos por tanto crear inicialmente las vacantes de forma controlada como paso previo a la simulación. La creación de vacantes consiste en la eliminación de átomos de la red, creando así defectos puntuales en la red. Este programa puede generar vacantes de dos formas diferentes:

- Vacantes **dispersas** por la celda: elimina un número indicado de átomos separados entre sí una distancia mínima que se le debe señalar. El número de átomos a eliminar también es un parámetro de entrada, y debe ser un valor válido en compromiso con la distancia entre vacantes que le indiquemos.
- Vacantes **concentradas** en la celda: suprime todos los átomos contenidos en un radio de corte  $r_c$  a partir de un átomo inicial, creando una void o grupo de vacantes del tamaño que se desee a partir de vacantes individuales. La geometría de este void es aproximadamente esférica.

El formato del fichero de entrada y salida de este programa debe ser compatible con las sentencias *read\_data* y *write\_data* del simulador LAMMPS. Este programa se utilizará ampliamente para el estudio de la evolución de las vacantes en Ge amorfo, como se describe en el Capítulo 4.

### 2.3.1.4 Programa de análisis

Las rutinas generadas en este programa han sido las de mayor dificultad de todas las desarrolladas. Es el programa más completo y que mayor número de funciones realiza de los utilizados en este trabajo.

Este programa necesita dos ficheros de entrada: uno que contenga las posiciones de los átomos en la red cristalina perfecta, es decir, una red en la que no hay ningún defecto; y otro fichero con la celda que deseemos examinar obtenida de la simulación. Ambos ficheros se encuentran en el formato que devuelve LAMMPS al hacer el promedio de las posiciones de los átomos a lo largo del tiempo. Este programa compara la red simulada con la red perfecta inicial, y a partir de ahí establece el número de defectos en la red, los átomos desplazados, los retículos vacíos, etc. Para ello, lo que hace es examinar en primer lugar la red perfecta y dividirla en cubos en función de su tamaño, y asignar cada partícula a un cubo. Cuando lee la red simulada, compara las coordenadas de las partículas de la red simulada con las de la red perfecta, y obtiene sus resultados. Para que el programa funcione de forma correcta, hay que indicarle diversos parámetros como por ejemplo la distancia de red, la distancia a primeros y segundos vecinos o si existen condiciones periódicas en sus ejes. Para considerar que un átomo está asociado a una posición de red y que por tanto no es un defecto se utiliza como distancia de corte 0.125 veces la distancia de red, que en Ge equivale a aproximadamente 0,71Å.

El programa realiza otras funciones adicionales. Indicándole una distancia de corte adecuada para primeros y segundos vecinos, es capaz de identificar los primeros vecinos de cada átomo, y por tanto calcular el número de *coordinación* del átomo. También, agrupa

las partículas en grupos atendiendo a diferentes criterios como el número de coordinación de cada átomo de la celda.

A su salida, devuelve varios ficheros con los resultados del análisis de la red:

- En un fichero resume los defectos detectados indicando el número de defectos totales, el número de átomos desplazados y retículos vacíos y muestra el número de átomos con coordinación menor que 4 y mayor que 4.
- Otro fichero muestra la información detallada de los grupos en los que ha agrupado los átomos de la red, indicando el número de átomos en cada grupo, separando los átomos en función de su coordinación y señalando el centro de masas de ese grupo.
- Como salida del programa también se obtiene la red simulada en el formato adecuado para poder ser leída por el programa de visualización *RasMol*. Este programa lo examinaremos en el siguiente apartado.
- Por último, también se obtienen como datos de salida en un fichero la coordinación de todos los átomos. Esto será útil a la hora de escoger átomos concretos para generar vacantes.

Este Trabajo Fin de Grado se centra en el estudio del Ge amorfo. En una estructura de este tipo todos los átomos están desordenados con respecto a las posiciones de red de la estructura cristalina. Por este motivo no hemos podido utilizar el programa de Análisis para identificar defectos (por comparación con la red cristalina) y hemos tenido que desarrollar nuevos criterios para poder identificar la presencia de defectos en la red amorfa de Ge.

### 2.3.1.5 Programa para fragmentar la celda de simulación

Una cuestión importante es ver cómo evoluciona el sistema simulado a lo largo del tiempo, y visualizar qué ocurre en las partes más interiores de la celda de simulación. Debido al gran tamaño de la celda (más de 11.000 átomos) la proyección de la celda sobre un plano o la visualización conjunta de toda la celda no permite apreciar a simple vista qué ocurre en el interior de la estructura. Por ese motivo es necesario un programa que divida la celda de simulación en  $N$  fragmentos o rodajas, para poder visualizar individualmente cada una de estas rodajas. Este programa realiza esta operación de dos formas posibles:

- Dividir la estructura total en  $N$  fragmentos limitando uno de sus ejes.
- Extraer un fragmento en concreto de la celda: para ello, es necesario indicar qué ejes queremos limitar y en qué puntos de los ejes queremos fragmentar la estructura. El programa extrae un paralelepípedo de la celda inicial en función de los parámetros indicados.

Este programa nos será de gran ayuda para el estudio de la red amorfa con un porcentaje elevado de vacantes, como se describe en el Capítulo 5, pues nos permitirá identificar donde se localizan las vacantes y cómo evolucionan.

### 2.3.2 Programas de visualización

Los programas de visualización son una herramienta muy útil que nos permiten representar gráficamente un momento determinado de una simulación. Al visualizar la posición de los átomos de la celda se pueden identificar zonas con mayor concentración de defectos, el avance de la interfaz durante el proceso de recristalización, etc.

#### 2.3.2.1 Gnuplot

Gnuplot es un software de código abierto que fue creado inicialmente para visualizar funciones matemáticas de forma gráfica e interactiva. Comenzó a desarrollarse en 1986, y desde sus inicios, no ha dejado de evolucionar. Este software se puede descargar de forma gratuita desde su página web oficial (<http://www.gnuplot.info/>) y es compatible con varias plataformas.

Esta herramienta soporta diferentes tipos de trazados en 2D y en 3D. En nuestro caso particularmente, esta herramienta nos permite visualizar la celda de simulación en 2D proyectando la posición de los átomos sobre un plano determinado. También permite representar la evolución de las magnitudes de interés (temperatura, energías, presión, etc) que aparecen en el fichero de salida de LAMMPS en función de los pasos temporales y por tanto del tiempo.

En la figura 2.1 se incluye un ejemplo en el que se muestra la evolución de la presión en una celda de Ge amorfo, donde podemos comprobar que el sistema se estabiliza en una presión de 3GPa.

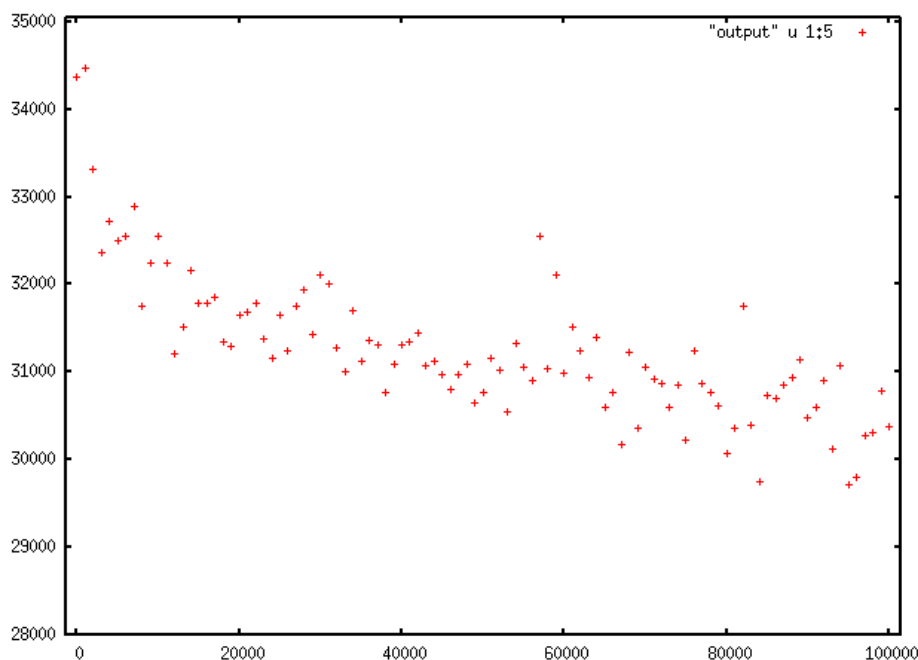


Fig. 2.1: Ejemplo de visualización de resultados con Gnuplot.

### 2.3.2.2 RasMol

RasMol es un software que permite la visualización molecular, desarrollado inicialmente por Roger Sayle. Este programa se puede descargar desde su página web oficial (<http://www.rasmol.org>) de forma gratuita, y es compatible con varios sistemas operativos como Linux o Windows. Actualmente, RasMol es un programa de código abierto en continuo desarrollo. El software tiene como objetivo la visualización y la generación de imágenes de alta calidad representando eficientemente estructuras atómicas para facilitar la labor de investigación.

El programa lee un archivo con coordenadas de partículas y las plasma en la pantalla de forma interactiva en 3D, con gran variedad de esquemas de colores y representaciones moleculares. Este software permite interactuar con el usuario de diferentes maneras, como por ejemplo:

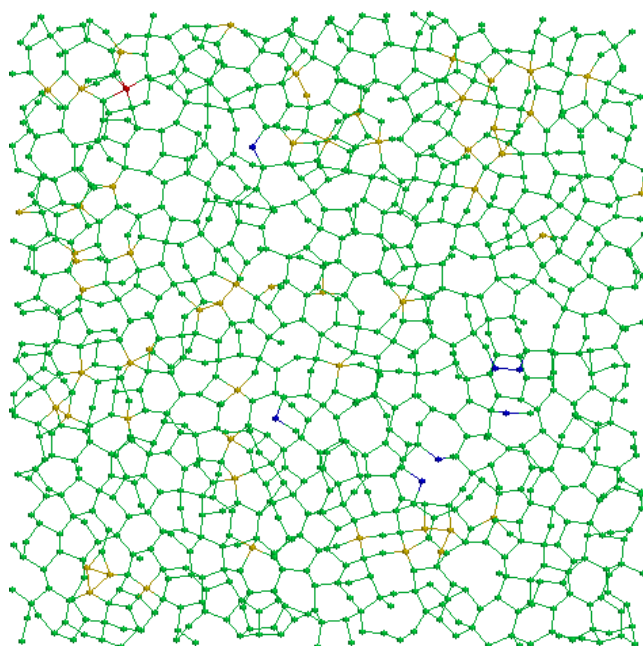
- Rotación de la representación por diferentes planos.
- Aplicación de zoom para acercar o alejar la imagen.
- Colorear las partículas en base a diferentes criterios.
- Cambiar el tamaño de las partículas.
- Representar un grupo de átomos de forma independientemente del resto, etc.

También permite la creación de scripts que contengan una serie de comandos para automatizar la representación de imágenes de forma rápida. Permite exportar las representaciones en diversos formatos de imagen como .JPG, .GIF, .BMP, etc.

Para obtener su manual y mayor información sobre este software, se puede consultar su página oficial [www.rasmol.org](http://www.rasmol.org), en la que aparecen con mayor detalle las características de todas las versiones desarrolladas y todos los comandos posibles.

En nuestro caso hemos utilizado RasMol en muchas ocasiones para representar los átomos de la simulación asignándoles distintos colores en función de su número de coordinación.

En la figura 2.2 se muestra un ejemplo en el que se visualiza un fragmento de una celda de Ge amorfo en la que se han creado vacantes distribuidas por la red. En ella, el color de los átomos indica su coordinación: los átomos de coordinación menor a 3 son de color azul claro, los átomos cuya coordinación es 3 aparecen coloreados de azul, los átomos de color verde tienen coordinación 4, los átomos de color amarillo poseen coordinación 5, y por último, los átomos de coordinación mayor a 5 aparecen de rojo.



**Fig. 2.2:** Ejemplo de visualización con RasMol.

# **Capítulo 3**

---

## **Preparación de Ge amorfo**





### 3 Preparación de Ge amorfo

#### 3.1 Introducción

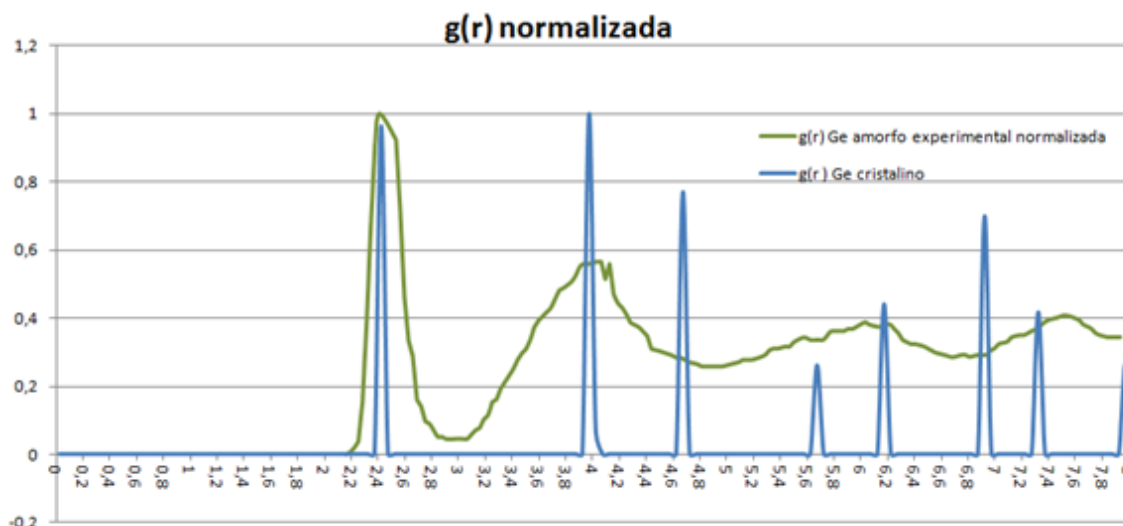
En este capítulo, analizaremos los dos procesos que hemos empleado para generar una celda de Ge amorfo. Realizaremos una comparación de las propiedades del Ge amorfo obtenido por ambos métodos y contrastaremos sus propiedades con los datos disponibles en la bibliografía. A partir de esta confrontación de resultados, tomaremos como punto de partida para nuestro estudio la celda de Ge amorfo cuyas propiedades más se asemejen a las propiedades experimentales.

En la siguiente tabla se resumen algunas de las propiedades del Ge [21, 22]:

**Tabla 3.1:** Propiedades del Ge

Germanio	
<b>Masa (amu)</b>	72,64
<b>Densidad cristal (g/cm<sup>3</sup>)</b>	5,323
<b>Densidad cristal (at/cm<sup>3</sup>)</b>	4,4e22
<b>Densidad amorfo (g/cm<sup>3</sup>)</b>	4,7907
<b>Densidad amorfo (at/cm<sup>3</sup>)</b>	4,34e22
<b>Temperatura de fusión Ge cristal (K)</b>	1211
<b>Temperatura de fusión Ge amorfo (K)</b>	965
<b>Coordinación media Ge amorfo</b>	3,68 – 4,1
<b>Energía cohesiva ( eV/átomo)</b>	-3,6

En la siguiente figura, se puede apreciar la función de distribución radial  $g(r)$  experimental normalizada para Ge amorfo, junto con la  $g(r)$  de Ge cristalino obtenida en nuestras simulaciones. Como se explicó de forma breve en el capítulo anterior, esta función se define como el número de átomos situados dentro del volumen de una corona esférica de espesor  $\Delta r$  y situada a una distancia  $r$  de un átomo central cualquiera. Así, como se aprecia en la figura 3.1, esta función presenta picos a distancias en las que se encuentran los vecinos de un átomo. Para Ge cristalino estos picos están bien definidos, pues los átomos están ordenados en la red. En particular los tres primeros picos aparecen a distancias de 2,45 Å, 4 Å y 4,7 Å respectivamente. En Ge amorfo los picos son más anchos y peor definidos debido a que la red está desordenada, aunque todavía se aprecia bien el primer pico, es decir, la posición de los primeros vecinos.



**Fig. 3.1:** Función de distribución radial  $g(r)$  experimental normalizada de Ge cristalino y amorfo.

El número de *coordinación* o *coordinación media* de la red, se define como el número de átomos con los que forma enlaces cada uno de los átomos de la red (es decir, el número de primeros vecinos), promediado en todos los átomos. En Ge cristalino esta coordinación es 4, pero en Ge amorfo la coordinación media de los átomos es un valor comprendido entre 3,68 y 4,1 [21, 23]. En cuanto a la *energía cohesiva*, se define en [24] como la energía que debe añadirse al cristal para separar sus componentes en átomos libres neutros en reposo, a separación infinita, con la misma configuración electrónica. En la práctica se calcula como la energía potencial por átomo en condiciones de equilibrio, siendo su expresión:

$$\text{Energía cohesiva} = \frac{\text{Energía Potencial Total}}{\text{Número de átomos}} \quad \text{Ec. 3.1}$$

El valor obtenido lo compararemos con el valor simulado que aparece en [21], que es en torno a -3,6 eV/átomo.

Una vez descritas las propiedades fundamentales de interés del Ge amorfo, en los siguientes apartados del capítulo se explicarán los dos métodos usados para formar Ge amorfo: por acumulación de *pares IV* y mediante un proceso de fusión y enfriamiento de la red. Como punto de partida de estos procesos, se utilizará una celda de Ge cristalino con 11264 átomos con condiciones periódicas en todos los ejes, a temperatura de 0K y presión 0 bares, con una distancia de red de 5,65675Å. La orientación de la celda es X(100), Y(011), Z(0-11), por lo que los ejes Y y Z están escalados por un factor  $\sqrt{2}$ . Con esto, las dimensiones de la celda son 62,2242Å (8 distancias de red) en el eje X y 63,9988Å (11 distancias de red) en los ejes Y y Z.

## 3.2 Generación de Ge amorfo mediante pares IV

Un *par IV* consiste en desplazar dos átomos vecinos de una red cristalina de sus posiciones de red, modificando de esta forma los enlaces que forman con los átomos de alrededor. Por lo tanto, un par IV radica en tener dos átomos desplazados y dos retículos vacíos. Se trata de un defecto descrito en Si que añade desorden a la red. La generación y acumulación de pares IV da lugar a la formación de regiones amorfas [25].

### 3.2.1 Proceso de generación de pares IV

El punto de partida es una red de Ge cristalino con un total de 11264 átomos, cuyas características se comentaron anteriormente. Para crear pares IV en la red, utilizamos el programa desarrollado en lenguaje C para procesar la red de partida, cuya funcionalidad se explicó en el capítulo 2.3.1.2.

En el programa, en primer lugar se obtienen las coordenadas de los átomos que componen la región cristalina. Una vez que se tiene la red completa, se buscan los vecinos de cada átomo de la celda atendiendo a una distancia de corte  $r_c$ . Este valor debe contener el primer pico de la función  $g(r)$  pero no abarcar el segundo, ya que ese pico identifica la distancia de segundos vecinos. Como se puede apreciar en la figura 3.1, un valor posible es 2,9 Å, que se sitúa entre ambos picos de la gráfica, en la posición del primer mínimo de la función  $g(r)$ . Dado el átomo  $i$ , cuyas coordenadas son  $(x_i, y_i, z_i)$ , un átomo de la red distinto de  $i$  de coordenadas  $(x, y, z)$ , es vecino del átomo  $i$  si se cumple que:

$$\sqrt{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2 + (z - z_i)^2} \leq r_c \quad \text{Ec. 3.2}$$

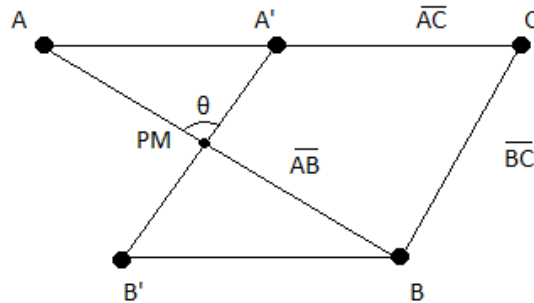
Para facilitar el procesado de las operaciones en el programa, se trabajan con distancias elevadas al cuadrado:

$$(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2 + (z - z_i)^2 \leq r_c^2 \quad \text{Ec. 3.3}$$

Una vez establecido el criterio para considerar vecinos de un átomo, el programa implementa un algoritmo para la asignación de dichos vecinos a cada átomo de la red. Para ello, recorre todos los átomos de la red uno a uno, y dentro de cada una de estas iteraciones se deben volver a recorrer todos los átomos de forma anidada para considerar el criterio anterior que indican las ecuaciones 3.2 y 3.3. Si dichas ecuaciones se cumplen, se considera el vecino de un átomo y se guarda su identificador en un array, mientras que de lo contrario, se sigue procesando el resto de átomos hasta llegar al final. Para calcular esta distancia entre átomos vecinos, se tienen que tener en cuenta las condiciones de contorno aplicadas. En este caso se usan condiciones periódicas, por lo que dos átomos situados cada uno en lados opuestos pueden cumplir las ecuaciones 3.2 y 3.3. Para ello, se debe comprobar si la distancia entre ellos supera  $|L/2|$ , siendo  $L$  la dimensión de la celda en un determinado eje. Si es así se le suma o se le resta el valor  $L/2$  dependiendo de la situación dada.

Una vez establecidos los vecinos de los átomos de la red, pasamos a generar los pares IV. Para ello, se deben indicar dos parámetros: el número de pares IV que se deseen

generar y la distancia de separación entre ellos. Una vez indicados, para generar un par IV se deben escoger tres átomos aleatoriamente: un átomo A, un vecino del átomo A (átomo B) que formará el par IV junto con el átomo A, y un tercer y último átomo C que debe cumplir que es vecino de B pero no de A. Para ver de una forma ilustrada el proceso de formación de un par IV, tomamos la situación dada en la figura 3.2.



**Fig. 3.2:** Creación del par IV.

A es la posición inicial del átomo A, A' es la posición final del átomo A una vez creado el par IV; B es la posición inicial del átomo B, B' la posición final del átomo B una vez creado el par IV; C es la posición del átomo C, PM es el punto medio del par IV,  $\overline{AB}$  el vector que une los átomos A y B,  $\overline{AC}$  el vector que une los átomos A y C,  $\overline{BC}$  el vector que une a los átomos B y C y por último,  $\theta$  es el ángulo que describe el desplazamiento de A a A' cuyo vértice se sitúa en PM.

Para formar el par IV entre A y B, estos átomos deben desplazarse como se puede ver en la ilustración 3.2, con unos parámetros que denominaremos  $\alpha$  y  $\beta$ . El sentido del desplazamiento entre A y B debe ser en sentido contrario si nos percatamos de las posiciones iniciales y finales de A y B en la figura 3.2. Estos parámetros nos proporcionan valores para generar pares IV en un material en concreto. Con esto, podemos plantear las siguientes ecuaciones que definen a un par IV:

$$\overline{AA'} = \alpha \cdot \overline{AC} + \beta \cdot \overline{BC}$$

**Ec. 3.4**

$$\overline{BB'} = -(\alpha \cdot \overline{AC} + \beta \cdot \overline{BC})$$

Estas ecuaciones se plantean para cada coordenada, por lo que disponemos de seis ecuaciones para averiguar  $\alpha$  y  $\beta$ . Para ello, debemos conocer las posiciones finales de los átomos A y B y así calcular el valor de los vectores  $\overline{AA'}$  y  $\overline{BB'}$ . El procedimiento llevado a cabo es el siguiente:

- Generamos 10 pares IV “inestables” en nuestra red cristalina, usando los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  conocidos para Si. Dichos parámetros son:

$$\alpha_{Si} = 0,138 \quad \beta_{Si} = 0,326$$

- Relajamos la celda un determinado tiempo y obtenemos las coordenadas de los átomos de los pares IV que se habrán desplazado a su posición de equilibrio en la red de Ge.

- Calculamos  $\alpha$  y  $\beta$  para Ge con estas posiciones finales y promediamos el valor obtenido en los 10 pares IV. Los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  calculados se usarán en adelante para generar pares IV en Ge.

Despejando de la ecuación 3.4, usando las ecuaciones para  $\alpha$  y  $\beta$  en 2 de los 3 ejes disponibles (usamos los ejes X e Y) obtenemos que:

$$\beta = \frac{\overline{AA'}_x - \alpha \cdot \overline{AC}_x}{\overline{BC}_x}$$

Ec. 3.5

$$\alpha = \frac{\overline{AA'}_y \cdot \overline{BC}_x - \overline{AA'}_x \cdot \overline{BC}_y}{\overline{BC}_x \cdot \overline{AC}_y - \overline{AC}_x \cdot \overline{BC}_y}$$

El parámetro que caracteriza al par IV es el ángulo  $\theta$ , cuyo valor se puede calcular de la siguiente manera:

$$(\overline{PM-A}) \cdot (\overline{PM-A}') = |\overline{PM-A}| \cdot |\overline{PM-A'}| \cdot \cos(\theta)$$

Ec. 3.6

Por lo que, despejando de la ecuación 3.6 se obtiene que:

$$\theta = \arccos\left(\frac{(\overline{PM-A}) \cdot (\overline{PM-A}')}{|\overline{PM-A}| \cdot |\overline{PM-A'}|}\right)$$

Ec. 3.7

Resolviendo las ecuaciones 3.5 y 3.7, caracterizaremos el par IV en Ge en el siguiente apartado. De esta manera, generando un gran número de pares IV en la celda, conseguimos desordenar prácticamente la red entera, dando lugar a Ge amorfo. Las propiedades del Ge amorfo obtenido mediante este mecanismo así como otros datos como el número de pares IV generados o el procedimiento de relajación usado se explicarán en el apartado 3.2.3.

## 3.2.2 Caracterización del par IV en Ge

### 3.2.2.1 Resultados de $\alpha$ , $\beta$ y $\theta$ del par IV en Ge

Para caracterizar el par IV en Ge calculando los parámetros  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\theta$ , hay que resolver las ecuaciones 3.5 y 3.7, por lo que debemos conocer las posiciones finales de los átomos desplazados de la red involucrados en la formación de pares IV.

En la simulación llevada a cabo, como se explicó en el apartado anterior, generamos en nuestra red cristalina de partida 10 pares IV utilizando los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  conocidos para Si, generando pares IV “inestables” en Ge. A continuación, relajamos la red y medimos las posiciones finales de los átomos que componen los pares IV, que se habrán desplazado a una posición de mayor equilibrio. Este proceso se ha llevado a cabo de dos maneras distintas:

- Calentando la red a 300K y manteniendo esta temperatura durante un determinado tiempo.

- A partir del algoritmo de “*gradientes conjugados*”, el cual determina cuándo la red ha conseguido alcanzar un estado de equilibrio cuando cumple una serie de criterios en cuanto a la energía del sistema.

A partir de estos dos métodos, medimos nuestros parámetros  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\theta$  para cada par IV, y promediamos los datos en los 10 pares IV. Los resultados obtenidos pueden verse en la tabla 3.2, mostrada a continuación.

**Tabla 3.2:** Resultados de la caracterización del par IV en Ge

	300K	Gradientes conjugados	Si
$\alpha$	$0,1299 \pm 0,0053$	$0,1230 \pm 0,0044$	<b>0,138</b>
$\beta$	$0,3315 \pm 0,009$	$0,3289 \pm 0,0055$	<b>0,326</b>
$\theta$	$63,743^\circ \pm 0,418$	$63,457^\circ \pm 0,381$	<b>63,9°</b>

Comparando los datos de la tabla 3.2, vemos que la diferencia de los valores obtenidos de  $\alpha$  y  $\beta$  por ambos métodos es mínima, por lo que usaremos los valores de  $\alpha = 0,13$  y  $\beta = 0,33$  para la creación de pares IV en Ge, que es una aproximación de los valores obtenidos con dos decimales. En cuanto al ángulo  $\theta$  hay pequeñas diferencias entre los valores obtenidos. El valor calculado mediante gradientes conjugados ( $63,46^\circ$ ) es posiblemente la mejor referencia pues esta relajación es equivalente a utilizar una temperatura de 0K.

### 3.2.2.2 Energía de formación del par IV

La energía de formación de un par IV se define como la energía que hay que suministrar a la red para formar un par IV. Para su cálculo, hemos creado 10 pares IV en la red cristalina de partida, y posteriormente se ha relajado la red durante un determinado tiempo por medio de un algoritmo de *gradientes conjugados* para que los átomos desplazados de su posición de reposo se coloquen en una posición de equilibrio. Al formar estos 10 pares IV, esta red “imperfecta” ha adquirido una determinada energía. Por último, promediando esta energía para los 10 pares IV creados, determinamos la energía de formación de un par IV. Su expresión se resume en la siguiente fórmula:

$$\text{En. Formación par IV} = \frac{\text{Energía total red con 10 pares IV} - \text{Energía total red cristalina}}{10} \quad \text{Ec. 3.8}$$

Realizando los cálculos descritos, se obtiene que la energía de formación de un par IV en una red a presión próxima a 0 GPa es **3,3895 eV**. Este valor es similar al obtenido para Si, que se sitúa entre 3 y 3,5 eV [25]. La energía de formación del par IV puede que varíe al someter nuestra celda a una determinada presión distinta a 0. Para ello, hemos evaluado la energía de formación de un par IV en celdas a diferentes presiones. Para obtener estas regiones, se ha realizado un cambio en las dimensiones de la red de partida a presión 0 con distancia de red  $5,65675\text{\AA}$  con el programa desarrollado en lenguaje C citado en el apartado 2.3.1.1. Las distancias de red necesarias para conseguir las diferentes presiones se resumen en la tabla 3.3.

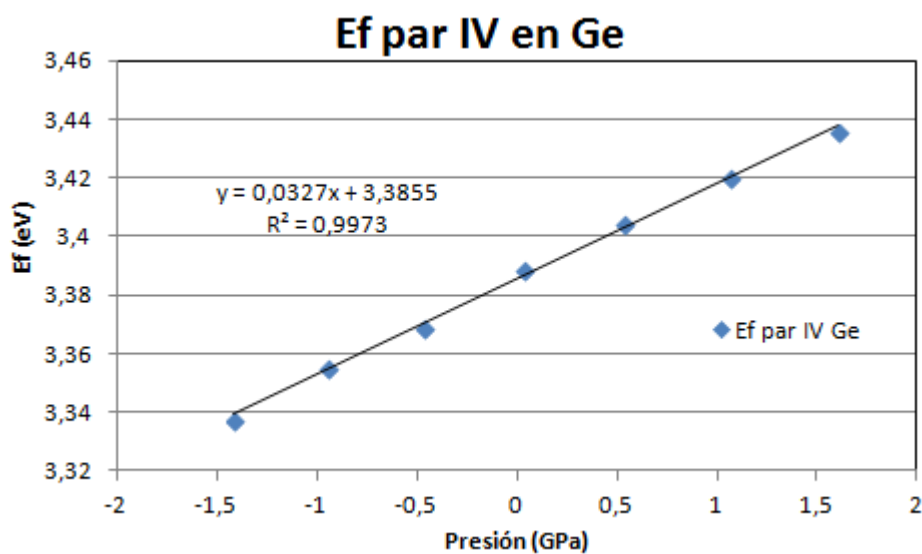
**Tabla 3.3:** Distancia de red para obtener la red a diferentes presiones.

Presión	Distancia de red
-1,5 GPa	5,69456 Å
-1 GPa	5,63184 Å
-0,5 GPa	5,66947 Å
0,5 GPa	5,64439 Å
1 GPa	5,68201 Å
1,5 GPa	5,6193 Å

Los resultados obtenidos pueden apreciarse en la figura 3.3. En ella, se observa el cambio de la energía de formación con la presión a la que se encuentra sometida la red que contiene los pares IV. Esta variación atiende a la siguiente expresión:

$$\text{Energía de formación par IV} = 0,0327 \cdot P(\text{GPa}) + 3,3855 \text{ (eV)} \quad \text{Ec. 3.9}$$

En la ecuación 3.9 se observa que al aumentar la presión a la que se ve sometida la red la energía de formación aumenta ligeramente (0,1 eV para una variación de 3GPa). Con presión negativa los átomos están sometidos a tensión, lo que implica que la longitud de los enlaces es mayor y eso podría facilitar el movimiento de átomos para formar el par IV.



**Fig.3.3:** Variación de la energía de formación del par IV con la presión a la que se ve sometida la red.

### 3.2.3 Propiedades de Ge amorfo creado a partir de pares IV

Generando un gran número de pares IV en nuestra red cristalina, conseguimos que la mayoría de átomos de la red se desplacen de su posición habitual de equilibrio, consiguiendo formar Ge amorfo. Si tenemos una red de  $N$  átomos, el número máximo de pares IV que pueden generarse en la red es  $N/2$ . En nuestro caso, nuestra celda está

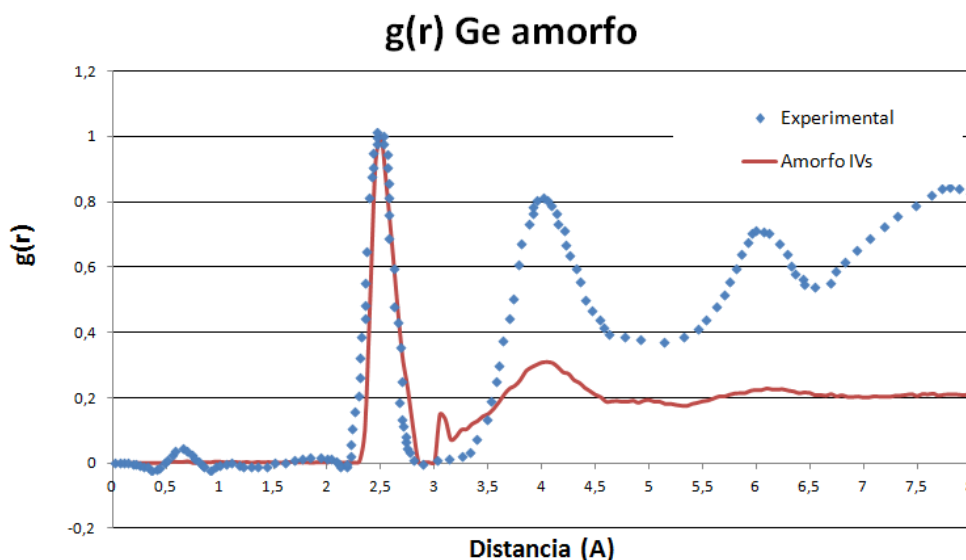
compuesta por un total de 11264 átomos, por lo que el número máximo de pares IV que podemos generar es de 5632.

Para formar Ge amorfo, introducimos en nuestra red un total de 5000 pares IV. En estas condiciones, conseguimos desplazar 11219 átomos, lo que constituye el 99,6% del total. Relajamos esta red mediante un algoritmo de *gradientes conjugados*, para que los átomos encuentren una posición de mayor equilibrio en la red. Así conseguimos formar un amorfo cuyas propiedades se muestran en la tabla 3.4. Es de destacar que el número de coordinación medio es superior a los valores de la bibliografía (3,68 – 4,1) y presenta un gran número de átomos con coordinación distinta a 4.

**Tabla 3.4:** Propiedades del Ge amorfo obtenido a través de pares IV

Presión	0,18 GPa
Coordinación media	4,2521
Átomos con coordinación <4	1175 (10,43%)
Átomos con coordinación >4	3521 (31,25%)

En la figura 3.4 se muestra la función  $g(r)$  normalizada comparada con la función  $g(r)$  experimental. La función  $g(r)$  de Ge amorfo obtenido con pares IV muestra claramente dos picos, pero el tercer pico aparece mucho más difuminado que en los datos experimentales. Los tres primeros picos de la función  $g(r)$  que obtenemos se encuentran a distancias de 2,5, 4 y 6 Å, lo cual coincide con los datos experimentales [23]. El pico que aparece en torno a 3,1 Å es un artefacto de la simulación y está asociado a la distancia de corte del potencial, que en el caso del potencial de Tersoff vale 3,1Å.



**Fig. 3.4:** Comparación de la  $g(r)$  de Ge amorfo obtenido con pares IV con la  $g(r)$  experimental.

### 3.3 Generación de Ge amorfo mediante fusión y enfriamiento

En este proceso, lo que se hace es conseguir una red de Ge amorfo mediante un proceso de enfriamiento de Ge líquido, que lo obtenemos a partir de fundir nuestra región cristalina de partida. Para conseguir la fusión de la celda, debemos aumentar la



temperatura de la red por encima de la temperatura de fusión del Ge. La temperatura de fusión del Ge cristalino obtenido con Tersoff es de 2448K. Cuanto más lento sea el proceso de enfriamiento, mejor serán las propiedades que obtengamos del amorfo. En los datos disponibles en la bibliografía [21] se utilizan velocidades de enfriamiento de  $4 \cdot 10^{14}$ ,  $4 \cdot 10^{13}$ ,  $4 \cdot 10^{12}$  y  $4 \cdot 10^{11}$  K/s. Para asegurarnos de que obtenemos Ge líquido utilizaremos una temperatura de 3500K y compararemos sus características con los datos experimentales. Por último realizaremos el proceso de enfriamiento por medio de dos velocidades, analizando las propiedades del Ge amorfo resultante.

### 3.3.1 Fusión de Ge cristalino

Tomando como punto de inicio la celda de Ge cristalino, realizamos una simulación para establecer su temperatura a 3500K. En estas condiciones, sobrepasamos la temperatura de fusión del Ge cristalino (2448K con Tersoff), por lo que conseguiremos pasar de estado sólido a líquido, desordenando los átomos de la red. Como resultado de la simulación, obtenemos una red de Ge líquido a presión 0,5 GPa aproximadamente.

Los datos experimentales del Ge líquido necesarios para comparar nuestra red son la  $g(r)$  obtenida de [22], así como la *energía cohesiva* y la coordinación media, ambos datos obtenidos de las figuras 1 y 3 de [21]. Así, estos datos indican que la coordinación media a 3500K es de 4,75 aproximadamente y la energía cohesiva -3,25 eV/átomo, calculado con el potencial de Tersoff con una distancia de corte de 3,1 Å.

Los datos que obtenemos de nuestro Ge líquido son una coordinación media de 4,7608, y energía cohesiva de -3,2798 eV/átomo, por lo que los datos se ajustan a los experimentales. En la figura 3.5 puede verse la función  $g(r)$  obtenida junto con la experimental. La posición del primer pico no coincide con la experimental, aunque la posición de los segundos vecinos se asemeja bastante. Esta discrepancia podría deberse a diferencias entre las condiciones de presión en la simulación y en los experimentos.

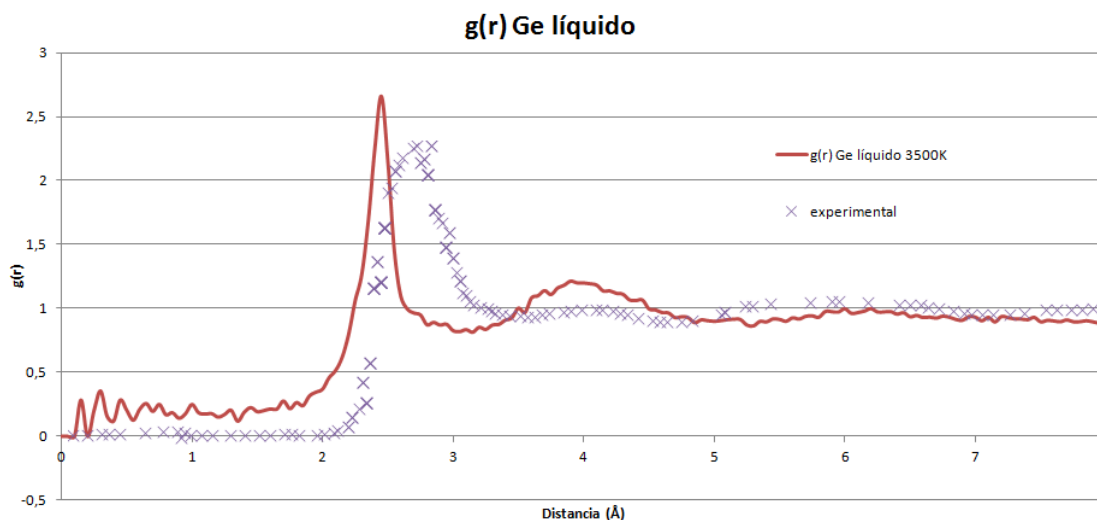


Fig. 3.5: Función  $g(r)$  obtenida del Ge líquido junto con la experimental.

### 3.3.2 Proceso de enfriamiento

El Ge líquido debe ser enfriado para obtener una red amorfa. Esto implica reducir la temperatura 3500K a 0K, y para ello utilizamos dos velocidades de enfriamiento distintas:

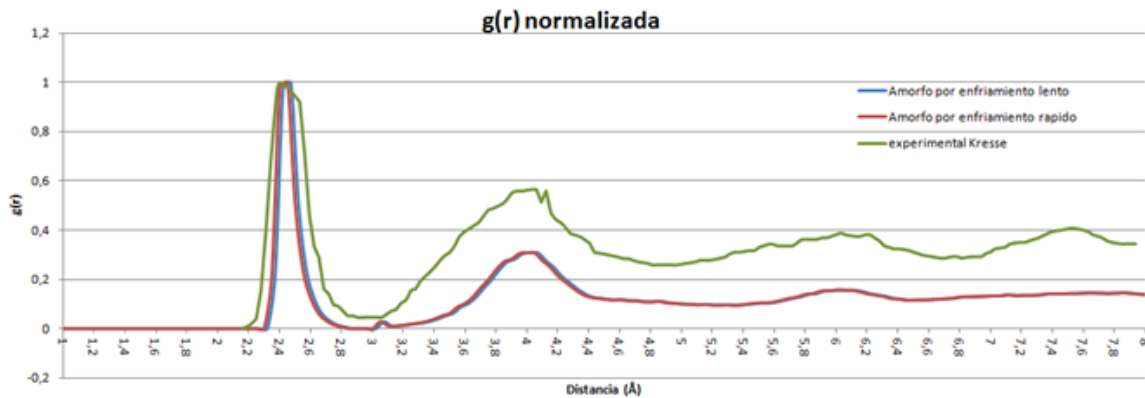
- A velocidad de  $3,5 \cdot 10^{11}$  K/s, el tiempo total de simulación necesario para pasar de 3500K a 0 K es de 10ns.
- Con una velocidad de  $5 \cdot 10^{10}$  K/s el tiempo de simulación requerido es mayor que el caso anterior ya que la velocidad es más lenta, siendo de 70ns.

Las propiedades del amorfo generado con ambas velocidades se resumen en la tabla 3.5. En ella, observamos que las propiedades del amorfo obtenido a una velocidad de enfriamiento de  $5 \cdot 10^{10}$  K/s (la más lenta de las dos) son más parecidas a los datos experimentales de referencia, sobretodo un menor número de átomos con coordinación distinta de 4, por lo que este amorfo es el que usaremos para realizar los estudios posteriores. Si se redujera aún más la velocidad de enfriamiento, se obtendría un amorfo con mejores propiedades, pero esto supone que aumente el tiempo de simulación. Para hacernos una idea, para realizar la simulación a  $3,5 \cdot 10^{11}$  K/s el clúster empleó un día ejecutando la simulación, mientras que con la velocidad de  $5 \cdot 10^{10}$  K/s se invirtió un total de 5 días, obteniendo una mejora pero no muy notable. Por ello, no se ha decidido generar un amorfo con una velocidad más lenta, ya que con el resultado obtenido se cumplen los requisitos en cuanto a las características exigidas al Ge amorfo.

**Tabla 3.5:** Comparación de las propiedades del Ge amorfo obtenido mediante dos velocidades de enfriamiento a partir de Ge líquido a 3500K

	<b><math>3,5 \cdot 10^{11}</math> K/s</b>	<b><math>5 \cdot 10^{10}</math> K/s</b>
<b>coordinación total</b>	4,124	4,089
<b>átomos con coordinación menor a 4</b>	53 (0,47%)	28 (0,24%)
<b>átomos con coordinación mayor a 4</b>	1401 (12,43%)	1007 (8,94%)
<b>total átomos desplazados</b>	11238 (99,77%)	11243 (99'81%)
<b>Presión final</b>	0,665 GPa	0,796 GPa

En la figura 3.6, se comparan las funciones  $g(r)$  para ambos casos, junto con la función experimental. Se aprecia que ambas funciones son muy parecidas.



**Fig. 3.6:** Comparación de las funciones  $g(r)$  normalizadas obtenidas por ambos procesos de enfriamiento con la función experimental.

### 3.4 Comparación de las celdas de Ge amorfo obtenidas

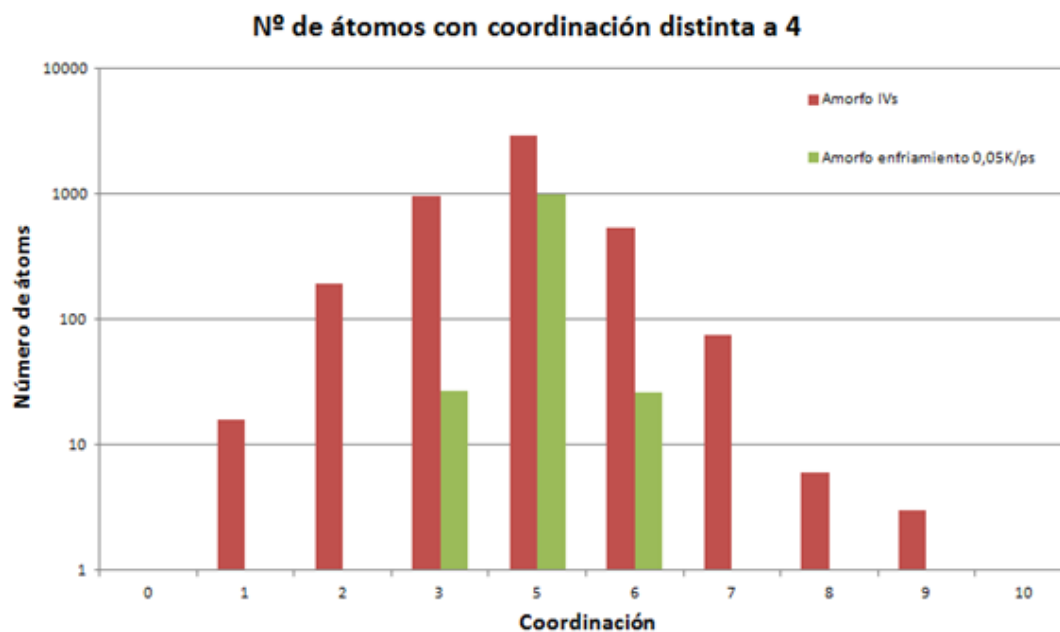
En este apartado haremos un resumen de las propiedades de la red de Ge amorfo generada por medio de pares IV y mediante fusión y enfriamiento, comparándolas con los valores experimentales. Así podremos determinar cuál de ellas presenta mejores características para decidir cuál utilizar en las simulaciones y estudios posteriores.

En la tabla 3.6 se recogen los valores conseguidos por diferentes métodos. Como se puede ver, el Ge amorfo que formamos mediante el proceso de fusión y enfriamiento, presenta unas propiedades más parecidas a los valores experimentales en cuanto a la coordinación media y la energía cohesiva que el Ge amorfo obtenido por pares IV.

En la figura 3.7 se muestra en un diagrama de barras el número de átomos con coordinación distinta de 4 que posee cada celda. De nuevo, vemos que el amorfo creado por pares IV, posee una mayor diversidad de átomos con diferentes coordinaciones, lo que significa que es un amorfo con más defectos, tomando como referencia un amorfo perfecto donde todos los átomos tienen coordinación 4. El hecho de que haya muchos átomos con coordinación distinta a 4 también dificulta identificar las vacantes dentro de la región amorfa.

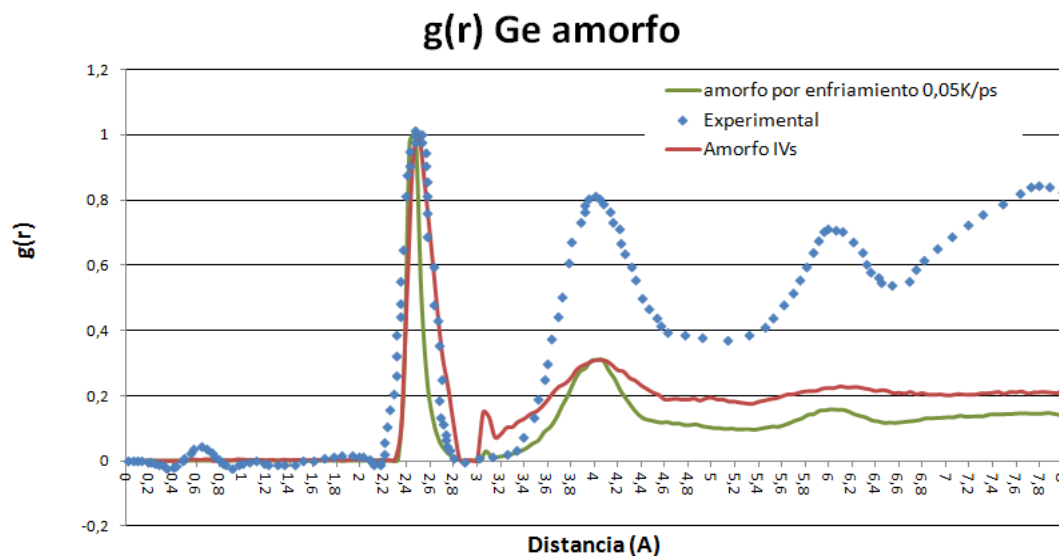
**Tabla 3.6:** Comparación de las características de Ge amorfo obtenido por diferentes procesos

	Pares IV	Enfriamiento a $5 \cdot 10^{10}$ K/s	Experimentales
<b>Energía cohesiva</b>	-3,32 eV/átomo	-3,633 eV/átomo	-3,6 eV/átomo
<b>Coordinación total</b>	4,2521	4,089	3,68 – 4,1
<b>Átomos con coordinación menor a 4</b>	1175 (10,43%)	28 (0,24%)	-
<b>Átomos con coordinación mayor a 4</b>	3521 (31,25%)	1007 (8,94%)	-



**Fig. 3.7:** Número de átomos con coordinación distinta a 4 por ambos procesos de generación de Ge amorfo.

Por último, en la figura 3.8 se comparan las funciones  $g(r)$  normalizadas. En ella, se aprecia que los picos de la función  $g(r)$  del Ge amorfo obtenido por enfriamiento son más abruptos que los picos del amorfo formado por pares IV. La  $g(r)$  del Ge amorfo formado a partir de pares IV presenta un pico en 3,1 Å debido a la distancia de corte del potencial de Tersoff, pero este pico no aparece en el amorfo formado por fusión y enfriamiento.



**Fig. 3.8:** Funciones  $g(r)$  de Ge amorfo obtenido por ambos procesos de generación y función experimental.

## 3.5 Propiedades del Ge amorfo estudiado

### 3.5.1 Amorfo a 0, 1500 y 1800 K y presión 0

Ya con la celda de Ge amorfo de partida generada sobre el que basaremos nuestro estudio, vamos a modificar tanto la temperatura como la presión a la que se ve sometida la red. Normalmente trabajaremos a presión 0 para que esta variable no influya en los resultados. Por otro lado, generaremos la celda de Ge amorfo a 1500K y 1800K, ya que el principal objetivo sobre el que se basa este estudio es analizar la evolución de los defectos con la temperatura para poder determinar su estabilidad.

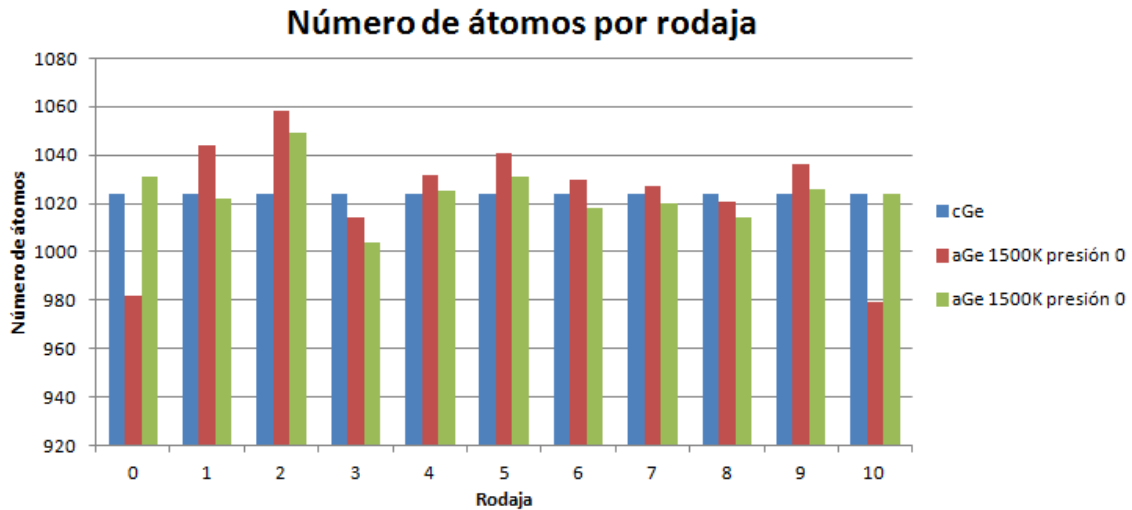
La temperatura de fusión de Ge amorfo es de 965K, unos 250 K inferior a la de Ge cristalino (1211 K). Con Tersoff la temperatura de fusión de Ge cristalino (2448 K) es aproximadamente el doble que la experimental. De forma aproximada podemos estimar que la temperatura de fusión del Ge amorfo con Tersoff puede encontrarse unos 500K por debajo de la del cristal, es decir alrededor de 1950K. Las dos temperaturas que utilizaremos (1500 y 1800K) son a priori inferiores a la de fusión del Ge amorfo con Tersoff. Sin embargo cuando la red se ve sometida a presión externa, la temperatura de fusión puede cambiar. Por ese motivo la mayor parte de las simulaciones se realizarán a 1500K, dejando la temperatura de 1800K para los estudios de recristalización.

En el apartado anterior generamos una red de Ge amorfo a temperatura 0K pero con presión 0,796 GPa con una distancia de red de 5,65675 Å. Mediante un escalado de esta distancia de red modificamos las dimensiones de la celda. La distancia de red debe aumentar a 5,68 Å para conseguir una presión en torno a 0 GPa. Este cambio en la distancia de red apenas afecta a la coordinación media de los átomos, pero sí cambia el número de átomos con coordinación menor que 4 de 28 a 52, y el número de átomos con coordinación mayor que 4 de 1007 a 1033.

Partiendo de esta celda de Ge amorfo a 0K y con presión 0, vamos a generar una red de Ge amorfo a 1500K y otra a 1800K. Estas temperaturas no sobrepasan el valor de la temperatura de fusión, por lo que son adecuadas para introducir energía al sistema y así analizar la evolución de defectos que introduciremos en capítulos posteriores.

- En primer lugar lanzamos una simulación con el Ge amorfo de partida elevando su temperatura a 1500K. Al aumentar la energía cinética de los átomos se incrementa la presión del sistema. Para que la presión global sea nula, debemos realizar de nuevo un escalado de la distancia de red que aumente las dimensiones de la celda. Tras varias pruebas la distancia de red con la que se consigue presión 0 a 1500 K es 5,7321 Å. En estas condiciones, la coordinación media de la red es de 4,0628.
- Se realiza una simulación similar para generar Ge amorfo a 1800K. Al igual que antes, la presión de la celda sufre un aumento debido a la energía cinética que reciben los átomos de la red. Es necesario un nuevo escalado de la distancia de red, y tras varias pruebas la distancia de red a la que la presión es nula a 1800K es de 5,743 Å. En esta celda la coordinación media que presentan los átomos es de 4,045.

En los capítulos posteriores nos será de utilidad dividir la celda en 11 partes según el eje X, y conocer el número de átomos que contiene cada división. Cada rodaja de la red tendrá una anchura en el eje X de una distancia de red. En la figura 3.9 se pueden observar el número de átomos de cada división en el Ge amorfo a 1500K y a 1800K, así como el número de átomos que contiene una celda cristalina de Ge.



**Fig. 3.9:** Número de átomos por cada división de la celda, comparando Ge amorfo a 1500K y a 1800K con Ge cristalino.

Como se observa en la figura las dos temperaturas presentan el mismo resultado. Hay variaciones con respecto al cristal, pero son muy pequeñas, ya que como máximo difieren en 15 átomos (un 1,5%).

En este instante ya tenemos creadas las celdas de Ge amorfo que emplearemos en las simulaciones posteriores para incluir defectos en ellas y poder analizar su evolución.

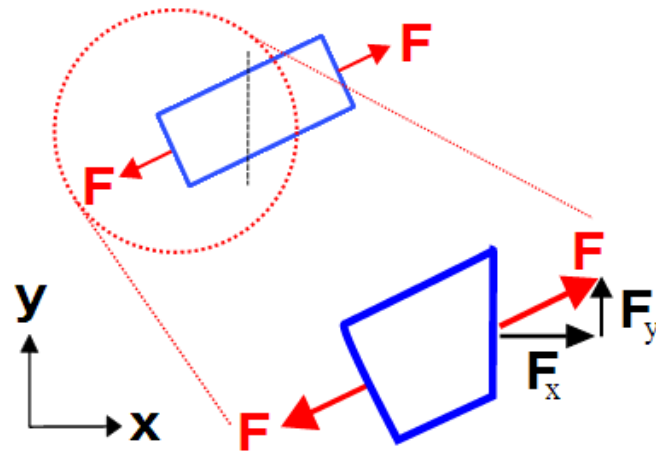
### 3.5.2 Cálculo de la presión hidrostática y stress *von Mises*

El *stress* o presión se calcula siempre como Fuerza/Área [26], pero la orientación relativa del vector de fuerza respecto a una superficie introduce mayor complejidad, dando lugar a varios tipos de stress.

Cuando el vector de fuerza es paralelo a la superficie, el stress se denomina stress de cizalladura y viene representado por  $\tau$ , mientras que si el vector de fuerza tiene más componentes, se definen valores de presión de cizalladura ( $\tau$ ) y presiones hidrostáticas ( $\sigma$ ):

$$\tau = \frac{F_{\text{paralela}}}{A} \qquad \sigma = \frac{F_{\text{normal}}}{A} \qquad \text{Ec. 3.10}$$

Para poder ver el estado del stress en un momento dado, son necesarias varias componentes. Tomando el ejemplo de la figura 3.10, en la que al cuerpo se le aplica una tensión en cualquier dirección del espacio, se le aplica un corte perpendicular al eje X.



**Fig. 3.10:** Ejemplo para la definición del tensor de stress.

El corte realizado da lugar a una superficie en la dirección normal al eje X. La fuerza que se aplica en esta área, está compuesta por una componente paralela y otra componente normal, así podremos definir:

$$\tau_{xy} = \frac{F_y}{A_x} \qquad \sigma_{xx} = \frac{F_x}{A_x} \qquad \text{Ec. 3.11}$$

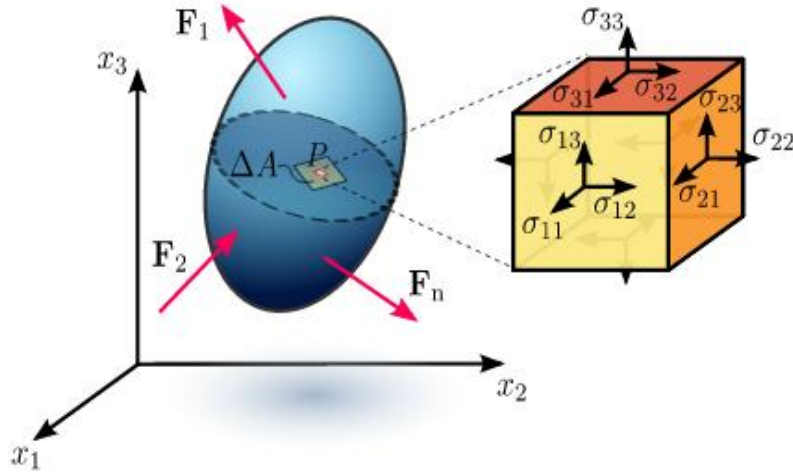
De forma análoga, si el corte se realiza dando lugar a una superficie en la dirección normal al eje Y, se pueden definir:

$$\tau_{yx} = \frac{F_x}{A_y} \qquad \sigma_{yy} = \frac{F_y}{A_y} \qquad \text{Ec. 3.12}$$

Aplicando las ecuaciones 3.11 y 3.12, se cumple que  $\tau_{xy} = \tau_{yx}$  en todos los casos, manteniendo el equilibrio rotacional. De acuerdo con esto, si tenemos un cuerpo en 3D como el mostrado en la figura 3.11, el tensor de estrés es una matriz 3x3 compuesta por:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

En la que el equilibrio rotacional requiere que:  $\tau_{xy} = \tau_{yx}$ ,  $\tau_{xz} = \tau_{zx}$  y  $\tau_{yz} = \tau_{zy}$ , dando lugar a una matriz simétrica con 6 componentes independientes.



**Fig. 3.11:** Ejemplo para la definición del tensor de stress en 3D.

A partir del tensor de estrés, se puede calcular la tensión que se ejerce sobre un cuerpo como:

$$\sigma_{\text{hyd}} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \quad \text{Ec. 3.13}$$

Y a partir de esta tensión se calcula la presión a la que se somete un cuerpo representado por  $p$  como [27]:

$$p = -\sigma_{\text{hyd}} \quad \text{Ec. 3.14}$$

Con ello, introduciendo los comandos convenientes en LAMMPS para obtener las componentes del tensor de stress, podemos calcular la presión a la que se ve sometido cada átomo que forma la red.

Otro parámetro importante que se puede calcular a partir del tensor de stress, es el llamado *stress von Mises*, que da una medida de la presión de cizalladura a la que se ve sometido un átomo. Se puede calcular a partir de la siguiente expresión [28]:

$$\sigma_{\text{VM}} = \sqrt{3 \cdot J_2}, \quad \text{con } J_2 = 0,5 \cdot (\sigma_{11}^2 + \sigma_{22}^2 + \sigma_{33}^2 + 2\sigma_{12}^2 + 2\sigma_{23}^2 + 2\sigma_{13}^2) \quad \text{Ec. 3.15}$$

Donde  $J_2$  es el segundo invariante del tensor de stress.

En nuestra red de Ge amorfo a 1500K de temperatura, se ha calculado tanto la presión individual por átomo como el *stress von Mises* sometiendo a la red a una presión global de 0, 3 y -3 GPa. El impacto de esta presión global sobre cada átomo individual se puede observar en las figuras 3.12 y 3.13, en la que se muestran las distribuciones que siguen el número de átomos por presión. Con presión nula, la mayoría de los átomos tienen presión 0, pero alguno llega a poseer una presión de valor  $\pm 8$ GPa. Como se puede



observar, la distribución en cuanto a la presión hidrostática por átomo se encuentra centrada en la presión externa a la que estamos sometiendo a la red.

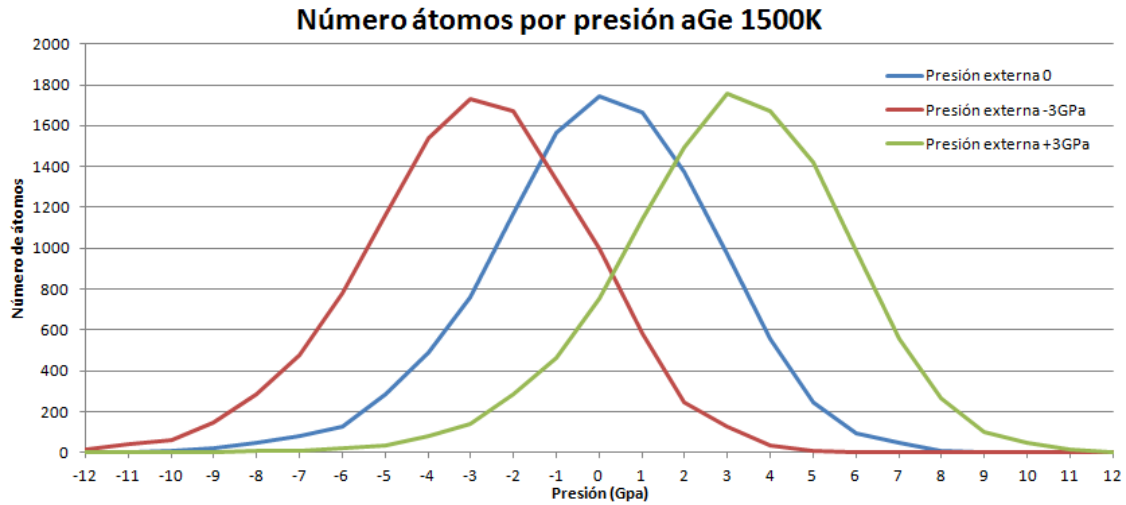


Fig. 3.12: Número de átomos en función de la presión individual.

Como se puede apreciar en la figura 3.13, el *stress von Mises* de cada átomo siempre toma un valor positivo, lo cual tiene sentido si nos fijamos en la expresión de su cálculo (ecuación 3.15). Si la presión global toma un valor distinto a 0, la distribución seguida por la cantidad de átomos por presión *von Mises*, se desplaza hacia la derecha y toma un rango de valores mayor, que aumenta cuanto mayor sea el valor absoluto de la presión global que se aplique al sistema.

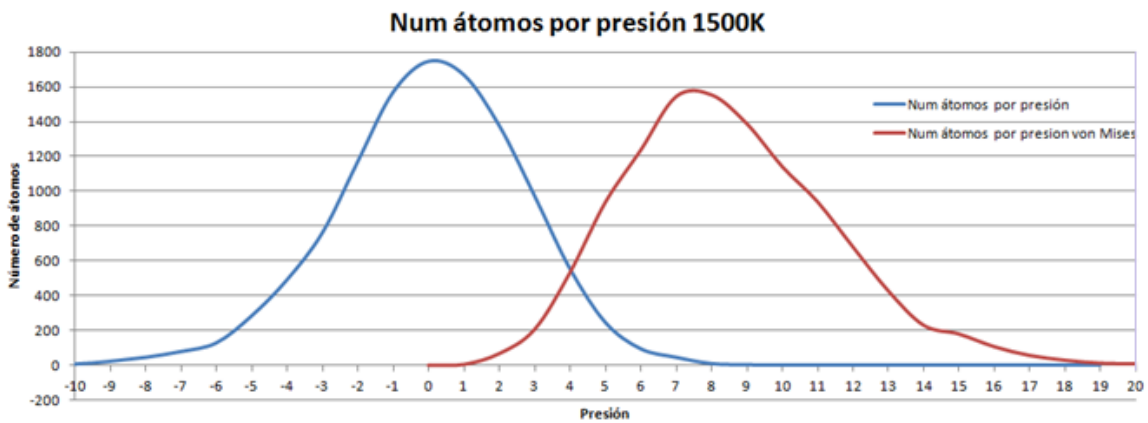


Fig. 3.13: Número de átomos en función de la presión individual y del *stress von Mises* a 0 GPa de presión global.

### 3.6 Conclusiones

Se ha analizado y comparado dos formas distintas de generar una región amorfa de Ge mediante dinámica molecular:

- A través de la formación y acumulación de pares IV.
- A partir de un proceso de fusión y enfriamiento.

En el primer caso hemos estudiado el par IV en Ge, determinando los parámetros necesarios para su generación, y caracterizando el desplazamiento que sufren los átomos mediante un ángulo de  $63,5^\circ$ . La amorfización mediante acumulación de pares IV ha sido ampliamente utilizada en Si, por lo que la información que se proporciona en este capítulo es de gran utilidad para futuros estudios sobre Ge.

Las propiedades de la fase amorfa de Ge producido a partir de un proceso de fusión y enfriamiento se ajustan más a los valores experimentales, en cuanto a número de coordinación y energía cohesiva, que la red de Ge amorfo generada mediante pares IV. Además el número de defectos de coordinación es notablemente inferior, algo muy importante si se pretende identificar y analizar vacantes dentro de la red amorfa. Por todo ello, el Ge amorfo que emplearemos en estudios posteriores será el formado por un proceso de fusión y enfriamiento a una velocidad baja.

Por último, hemos definido la forma de caracterizar a nivel atómico la presión hidrostática y de cizalladura que soportan los átomos de la red. Los átomos se ven sometidos a presiones de varios GPa incluso en ausencia de presión externa, lo que puede influir en gran medida en la estabilidad y difusión de defectos puntuales de la red.

# Capítulo 4

## Generación de vacantes en Ge amorfo



## 4 Generación de vacantes en Ge amorfo

Este capítulo se centra en la identificación de vacantes dentro de la red amorfa de Ge y en el estudio de sus propiedades. En primer lugar se identifican los defectos de coordinación a que da lugar una vacante o una di-vacante en el cristal, para posteriormente estudiar si el seguimiento de defectos de coordinación es un método adecuado para identificar vacantes dentro del amorfo. Utilizando una red de Ge amorfo a 0K y presión en torno a 0 GPa se estudia la energía de formación y el volumen de la vacante, así como su dependencia con la presión local. Un aspecto muy importante en el estudio de los *honeycombs* es la difusión de la vacante. Al final del capítulo se muestra el estudio de varios casos particulares de difusión de vacantes, empleando para ello una red de Ge amorfo a 1500K.

### 4.1 Creación e identificación de vacantes

Cuando hablamos de una vacante, nos referimos a una posición de red no ocupada. En Ge cristalino las vacantes se pueden identificar mediante criterios geométricos, tales como definir una esfera de radio la mitad de la distancia de primeros vecinos, celdas de Wigner-Seitz, etc. Pero en Ge amorfo carecemos de una red cristalina, por lo que los métodos anteriormente mencionados no son válidos. Una forma de identificar una vacante es analizar los defectos de coordinación que produce, es decir, los átomos con coordinación menor que 4 que se forman cuando aparece una vacante.

El proceso que se ha seguido para generar una vacante es escoger un átomo que tenga 4 vecinos (coordinación 4) y que la coordinación de esos vecinos también sea 4. Este átomo inicial es eliminado, y posteriormente relajamos la red mediante el algoritmo de gradientes conjugados.

#### 4.1.1 Vacantes en Ge cristalino

En primer lugar, vamos a analizar una vacante y una di-vacante en una red de Ge cristalino, realizando una agrupación de los átomos que aparecen con coordinación menor que 4. Esto nos sirve como punto de partida para definir los grupos de átomos con coordinación menor a 4 que tendremos que identificar posteriormente en Ge amorfo. Como se aprecia en la figura 4.1, si eliminamos un átomo cualquiera de la red cristalina, generamos una vacante en la que a su alrededor aparecen 4 átomos de coordinación 3.

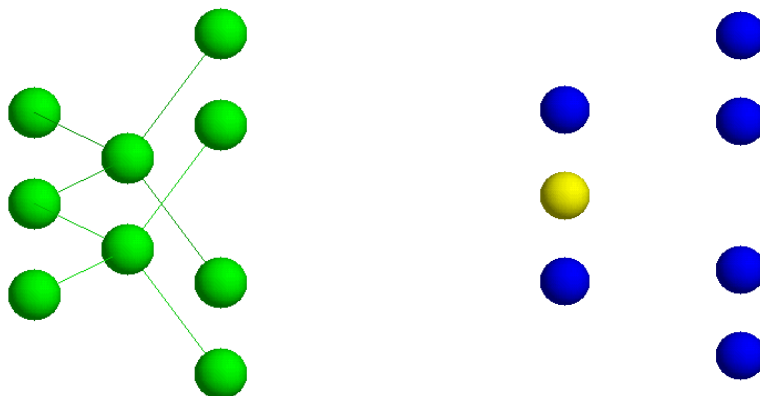


**Fig. 4.1:** Generación de vacantes en Ge cristalino. (Átomo de color verde: coordinación 4, átomo de color azul: coordinación 3).

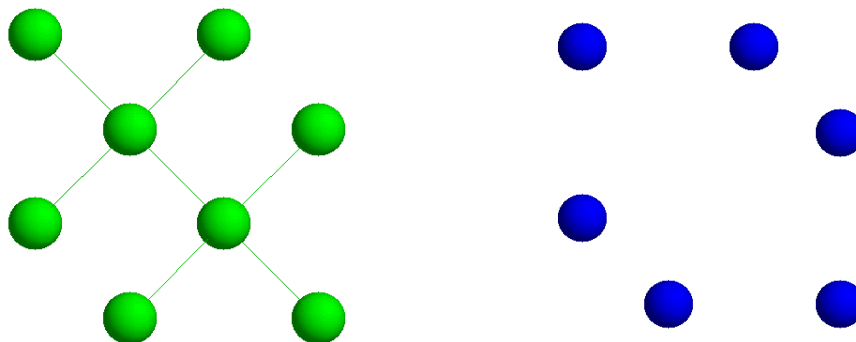
De forma intuitiva podemos agrupar los átomos con coordinación 3 e identificar la vacante mediante la presencia de un grupo de 4 átomos con coordinación 3 que están próximos entre sí. Para agrupar estos átomos utilizamos como distancia de corte el primer mínimo de la función  $g(r)$  del Ge amorfo (2,89 Å), que es la distancia que empleamos para identificar los primeros vecinos de un átomo. Usando este criterio se formaron 4 grupos cada uno conteniendo un átomo de coordinación 3.

Como esta distancia de corte era insuficiente, ampliamos su valor al segundo mínimo de la función  $g(r)$  (4,5 Å). De esta manera conseguimos definir un único grupo de 4 átomos con coordinación 3. La presencia en la red cristalina de un grupo con estas características es por tanto indicativo de la existencia de una vacante.

Hemos extendido estos criterios de agrupación al estudio de una di-vacante. Para generar una di-vacante, hemos distinguido dos casos: eliminar dos primeros vecinos de un átomo, o eliminar un primer vecino y un vecino de este último (por tanto segundo vecino). Estas dos situaciones se pueden apreciar en las figuras 4.2 y 4.3 respectivamente.



**Fig. 4.2:** Generación de una di-vacantes eliminando dos vecinos de un átomo. (Átomo de color verde: coordinación 4, átomo de color azul: coordinación 3, átomo de color amarillo: coordinación 2).



**Fig. 4.3:** Generación de una di-vacantes suprimiendo un primer y un segundo vecino. (Átomo de color verde: coordinación 4, átomo de color azul: coordinación 3).

Al eliminar dos primeros vecinos de un átomo aparecen 7 átomos con coordinación menor a 4:

- Agrupando a una distancia de 2,89 Å (primer mínimo de la función  $g(r)$ ) se forman 7 grupos de un átomo.
- Realizando la agrupación a una distancia de 4,5 Å (segundo mínimo de la función  $g(r)$ ) se forma un único grupo de 7 átomos.

Si se eliminan un primer y un segundo vecino, se distinguen 6 átomos con coordinación menor a 4. Realizando la agrupación se obtiene lo siguiente:

- Agrupando a una distancia de 2,89 Å (primer mínimo de la función  $g(r)$ ) se forman 6 grupos de un átomo.
- Realizando la agrupación a una distancia de 4,5 Å (segundo mínimo de la función  $g(r)$ ) se forma dos grupos de 3 átomos cada uno.

Como vemos tanto en el caso de la vacante como en las dos di-vacantes, realizando la agrupación a distancia de primeros vecinos (2,89 Å) se forman grupos de un único átomo de tamaño, por lo que es necesario utilizar distancias de segundos vecinos (4,5 Å) para poder agrupar todos o una gran parte de los defectos de coordinación.

#### 4.1.2 Vacantes en Ge amorfo

Una vez examinada la agrupación de átomos con coordinación distinta a 4 en Ge cristalino, vamos a estudiar la agrupación de átomos con coordinación distinta a 4 en nuestra región de Ge amorfo. Partiendo del Ge amorfo generado a 0K y a presión nula, tenemos que el número de átomos con coordinación menor a 4 es de 52 (0,46%), mientras que el número de átomos con coordinación mayor a 4 es 1033 (9,17%). En este amorfo, generamos una vacante siguiendo el procedimiento explicado anteriormente, y analizamos la red mediante una agrupación de átomos a distancia de segundos vecinos (4,5 Å). En cada grupo, contabilizamos el neto de coordinación del grupo, que lo medimos como:

$$\text{Neto} = n^{\circ} \text{ de átomos coordinación} > 4 - n^{\circ} \text{ de átomos coordinación} < 4 \quad \text{Ec. 4.1}$$

De esta forma, si en una región aparece un mismo número de átomos con coordinación 5 y 3, se puede considerar que en esa región no hay ningún defecto de coordinación. En la figura 4.4 podemos ver el número de grupos en función de su neto.



**Fig. 4.4:** Comparación del número de grupos por neto antes y después de la formación de una vacante en la red.

La mayoría de los grupos tienen netos positivos (fundamentalmente +1) debido al gran número de átomos con coordinación mayor que 4. Aunque no se muestra en la gráfica, se forman grupos con un gran número de átomos lo que indica que este criterio de agrupación no es lo suficientemente restrictivo. Al introducir la vacante no se aprecian diferencias notables ni aparece ningún grupo con neto -4, por lo que será necesario imponer más restricciones o buscar otros criterios geométricos para poder identificar claramente a una vacante mediante la agrupación de defectos de coordinación.

Sin embargo si se desea estudiar la evolución de una o varias vacantes bien localizadas, se puede extraer información útil analizando la coordinación de sus primeros y segundos vecinos.

## 4.2 Propiedades de las vacantes en Ge amorfo

Hemos analizado la energía de formación y el volumen asociado a vacantes en Ge amorfo, así como la dependencia de estas variables con la presión local.

### 4.2.1 Energía de formación

La energía de formación de una vacante se define como la energía que hay que aplicar al sistema para generar una vacante. En términos matemáticos, se calcula como [29]:

$$E_f = E_2 - \frac{(N-1)}{N} \cdot E_1 \quad \text{Ec. 4.2}$$

Donde  $E_f$  representa la energía de formación,  $E_2$  la energía total de la red con la vacante,  $E_1$  la energía total de la red sin la vacante y  $N$  el número de átomos en la red inicial. El término  $(N-1)/N$  se introduce para escalar el número de átomos de la red sin vacante al número de átomos de la red con vacante. Los valores experimentales referenciados en [30] indican que la energía de formación de vacantes en Ge cristalino es menor que en Si, situándose en torno a 2,9 eV mientras que en Si se sitúa alrededor de 4,1 eV.



Se han analizado un total de 100 vacantes diferentes con el objetivo de abarcar distintas condiciones de presión local. En la figura 4.5 se puede observar la energía de formación de las vacantes en función de la presión hidrostática local.

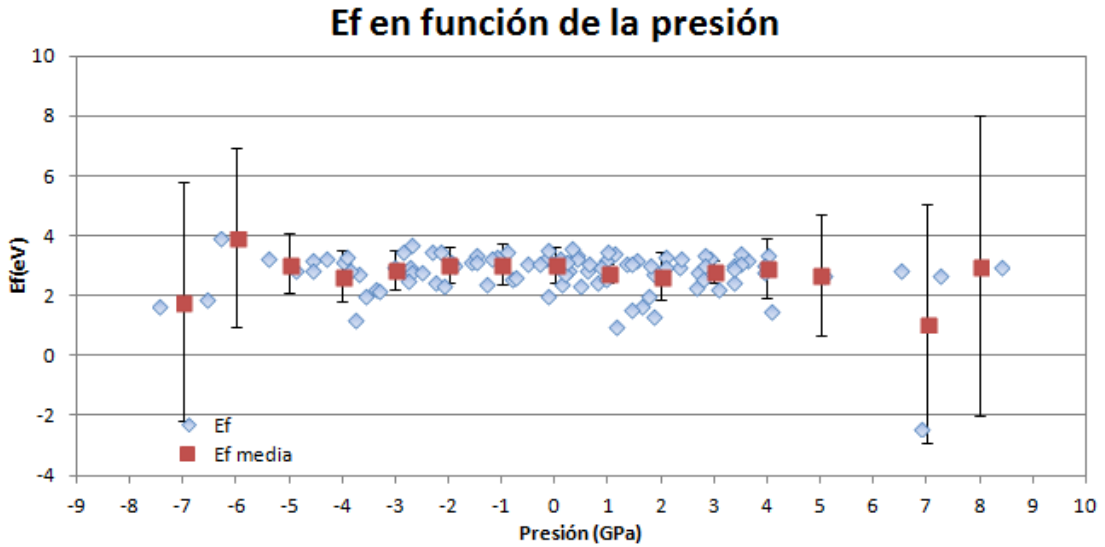


Fig. 4.5: Energía de formación en función de la presión local.

Analizando los resultados mostrados en la figura 4.5, se observa que la energía de formación toma valores en torno a 3 eV, que es muy similar al valor del cristal. Se pueden apreciar dos aspectos:

- La presión tiene una influencia muy pequeña en la energía de formación: solo hay una pequeña disminución para presiones positivas muy altas (compresión).
- Los valores obtenidos para presiones altas (positivas o negativas) presentan una gran desviación estándar pues existen muy pocos puntos.

Se ha realizado el mismo estudio en función de la presión *von Mises* de los átomos, que da una medida de la presión de cizalladura local. En la figura 4.6 se representa la energía de formación de las vacantes en función de dicha presión.

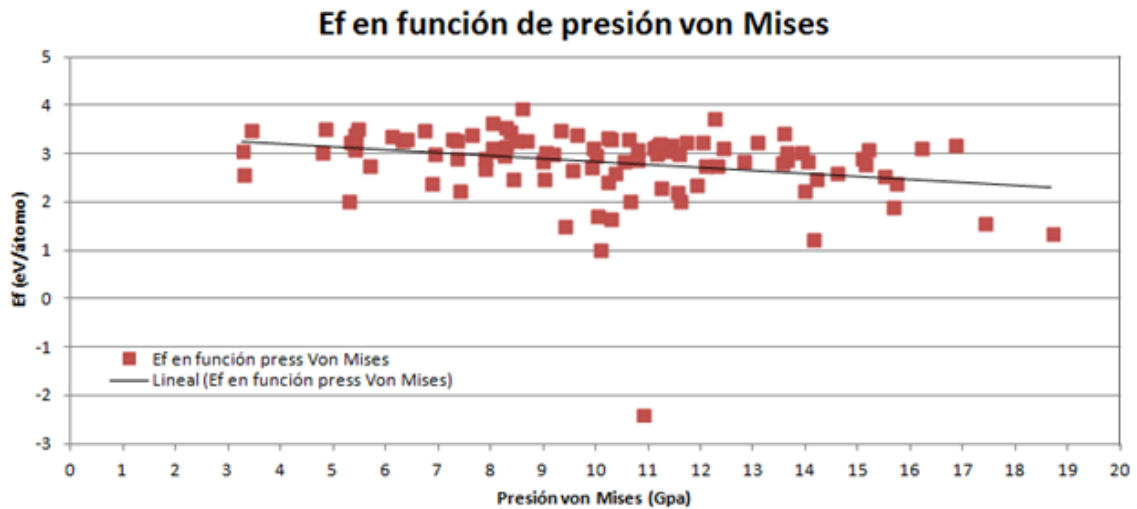


Fig. 4.6: Energía de formación en función de la presión *von Mises* de cada átomo.

En este caso cuanto mayor es la presión *von Mises* menor es la energía de formación. Estos resultados concuerdan con lo observado en Si amorfo [29]. En ambos materiales la energía de formación se reduce con la compresión y la presión *von Mises*, aunque en Ge el efecto de la presión hidrostática es muy pequeño.

El análisis de la presión atómica durante procesos de implantación iónica, o la pre-existencia de voids en la red, podría determinar aquellas zonas donde las condiciones de presión favorecen la formación de vacantes.

#### 4.2.2 Volumen de la vacante

El volumen asociado a una vacante o a un grupo de vacantes puede tener influencia en la evolución de los voids, pues un mayor volumen facilita la incorporación de otras vacantes. Es por tanto interesante identificar aquellas condiciones de presión local que puedan maximizar el volumen de las vacantes.

El volumen asociado a una vacante se puede calcular mediante la siguiente expresión [29]:

$$V_{\text{vac}} = \frac{4\pi r_{\text{avg}}^3}{3} \quad \text{Ec. 4.3}$$

Donde  $r_{\text{avg}}$  es la distancia media del centro de la vacante a cada uno de sus vecinos.

Para estudiar el efecto de la presión local sobre el volumen de una vacante, se han llevado a cabo simulaciones en las que se ha creado una única vacante mediante la eliminación de átomos que se encontraban sometidos a presiones hidrostáticas locales muy diferentes. Para ello, hemos identificado en la celda de Ge amorfo sin presión externa, 3 átomos cuya presión individual tomaba un valor en torno a  $\pm 3$  GPa y a 0 GPa, escogiendo un total de 9 átomos para crear posteriormente vacantes. Todos los átomos escogidos tienen coordinación 4, por lo que es necesario identificar todos los vecinos de cada átomo y conocer sus coordenadas para calcular tanto el volumen inicial como el final. Como posición de la vacante, una vez creada, tomaremos las coordenadas de cada átomo escogido. Dependiendo de la presión a la que se encuentre sometido el átomo inicial escogido para crear la vacante, el volumen inicial de dicha vacante varía, siendo menor cuando la presión es comprensiva, y mayor si la presión es expansiva. En la tabla 4.1 se muestra el valor promedio del volumen inicial de las vacantes para cada presión. El volumen inicial de la vacante debe entenderse como el volumen asociado al átomo que se elimina. Este volumen depende de la distancia de los enlaces: bajo compresión, los enlaces entre átomos son más cortos y por tanto el volumen menor.

**Tabla 4.1:** Volumen inicial de la vacante dependiendo de la presión hidrostática local

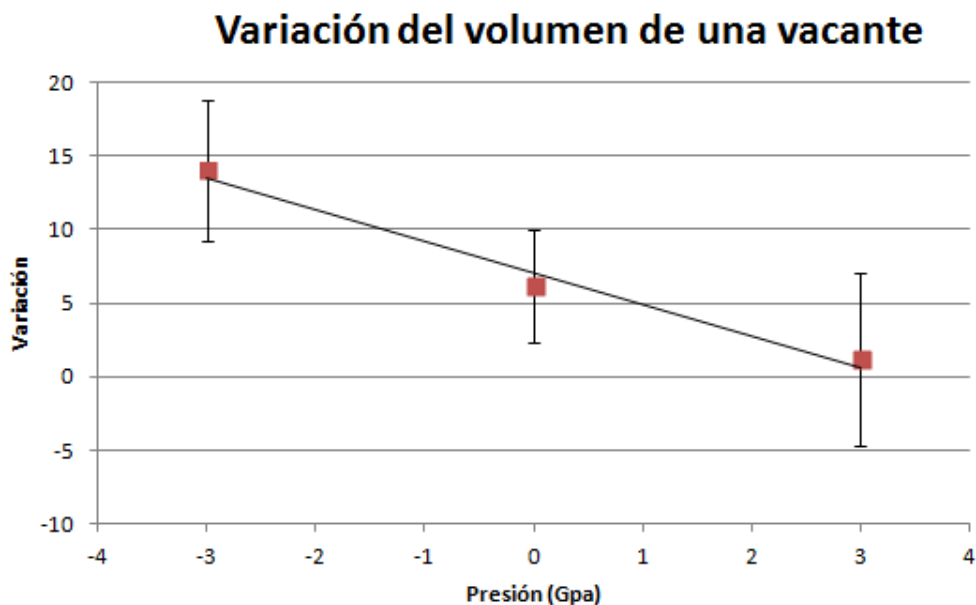
<b>Presión local</b>			
	-3 GPa	0 GPa	3 GPa
<b>Volumen inicial</b>	$66,57 \pm 1,71 \text{ \AA}^3$	$63,00 \pm 0,50 \text{ \AA}^3$	$60,90 \pm 0,87 \text{ \AA}^3$

Una vez formada la vacante relajamos nuestra red mediante un algoritmo de gradientes conjugados. Cuando la celda ha adquirido el suficiente equilibrio para cumplir los criterios de energía considerados por el algoritmo, los vecinos de la vacante presentan unas coordenadas levemente diferentes, con las cuales calculamos el volumen final de las vacantes según la ecuación 4.3. En la tabla 4.2 podemos ver un valor promediado del volumen final, así como la variación sufrida entre el volumen inicial y final de la vacante.

**Tabla 4.2:** Volumen final de la vacante y variación respecto al volumen inicial dependiendo de la presión hidrostática local

		Presión local		
		-3 GPa	0 GPa	3 GPa
Volumen inicial		66,57 Å <sup>3</sup>	63 Å <sup>3</sup>	60,9 Å <sup>3</sup>
Volumen final		80,6 Å <sup>3</sup>	69,12 Å <sup>3</sup>	62,07 Å <sup>3</sup>
Variación		14,03 Å <sup>3</sup>	6,12 Å <sup>3</sup>	1,17 Å <sup>3</sup>

Como se puede ver la presión hidrostática local de cada átomo influye claramente en la evolución del volumen de la vacante. Vemos que dicho volumen siempre aumenta, pero cuanto más expansiva sea la presión aplicada al átomo que ocupaba la vacante, mayor es el aumento del volumen de dicha vacante; y al contrario, cuanto más compresiva sea la presión local menor es el aumento del volumen. Para ver este resultado de forma más clara, la figura 4.7 muestra la variación del volumen de la vacante en función de la presión local aplicada.



**Fig. 4.7:** Variación del volumen de la vacante en función de la presión local aplicada.

El efecto de la presión hidrostática en el volumen de la vacante entra dentro de lo esperado, en cuanto que una presión negativa da lugar a un mayor incremento del volumen. Sin embargo bajo una presión compresiva el volumen la vacante no se reduce, sino que aumenta ligeramente. Esto no coincide con lo observado en Si amorfo [29] donde una presión compresiva reduce el volumen de la vacante.

Si el efecto de la presión negativa sobre el volumen de la vacante se extrapola a grupos de vacantes, aquellas regiones con presiones negativas podrían favorecer la presencia de clusters de vacantes o voids con un gran volumen. Sin embargo hay que tener en cuenta que los datos mostrados corresponden solo a tres vacantes para cada presión con lo que no se puede extraer conclusiones definitivas. Es necesario hacer un estudio más sistemático para obtener mejor estadística y resultados más fiables. A pesar de ello, los datos son válidos para ver la tendencia que sigue el volumen de una vacante en función de la presión local.

### 4.3 Difusión

En esta última parte del capítulo, vamos a crear una vacante aislada en la red de Ge amorfo a una temperatura de 1500K, para ver su difusión a lo largo del tiempo. Para ello, realizamos una simulación en la que dejamos evolucionar la red durante 100ps a una temperatura constante de 1500K. Para mantener constante la temperatura a 1500K realizamos un reescalado de la temperatura del sistema cada 1000 pasos temporales (lo que equivale a 1ps en tiempo de simulación).

Para la creación de la vacante eliminaremos de nuestra celda un átomo cuya coordinación y la de sus primeros vecinos sea 4, para no tener defectos de coordinación cercanos y para poder identificar la vacante con mayor facilidad. Para ello, emplearemos el programa descrito en el apartado 2.3.1.4, el cual nos permite conocer la coordinación de cada átomo de la red, así como poder identificar cuáles son los vecinos de cada átomo en concreto.

Una vez creada la vacante, la coordinación de sus primeros vecinos pasará de tener un valor 4 a un valor de 3. Para estudiar la difusión de la vacante, debemos analizar la coordinación de los segundos e incluso terceros vecinos del átomo inicial eliminado. Si la vacante difunde a una posición de primeros vecinos, deberían existir 4 átomos con coordinación 3, centrados ahora en la nueva posición de la vacante. Hay que tener en cuenta que la red amorfa se adapta a la presencia de la vacante, lo que implica que los átomos pueden modificar ligeramente su posición para así recuperar la coordinación 4. Por este motivo es difícil encontrar grupos de 4 átomos con coordinación 3 alrededor de una vacante. La presencia de varios átomos con coordinación 3 (aunque sean menos de 4 átomos) será un indicio de la existencia de una vacante. Por otra parte consideraremos que la vacante ha desaparecido cuando sus vecinos posean coordinación 4 de forma continuada a lo largo del tiempo.

Otra forma de visualizar si se produce difusión por la red es de forma gráfica, si se percibe que el espacio producido por la vacante se va ocupando en cadena, es decir que la posición de la vacante es ocupada por un primer vecino, el espacio del primer vecino por un segundo vecino, y así sucesivamente.

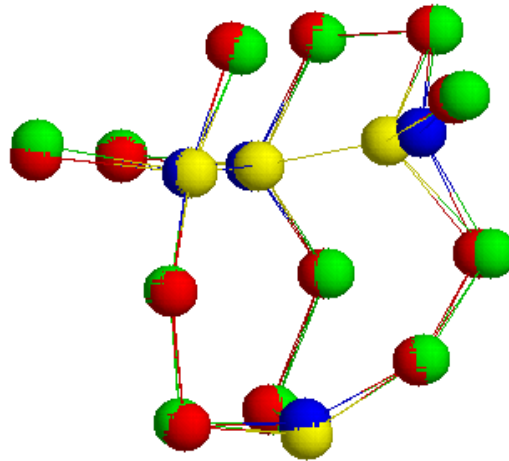
Un parámetro a tener en cuenta y que puede afectar a la difusión de la vacante, es la presión hidrostática a la que se encuentre sometido el átomo de partida para la formación de dicha vacante. Para ver cómo afecta esta variable, estudiaremos casos en los cuales la presión a la que se someta al átomo sea de +3GPa, -3GPa o nula.

Para obtener un resultado fiable, deberíamos realizar este estudio para un elevado número de vacantes, para tener una buena estadística. En nuestro caso, debemos recalcar que los resultados se han obtenido partiendo de unas condiciones de estadística escasas, ya que para el estudio de la vacante para cada presión local hemos visto tan solo tres casos.

La evolución de las nueve vacantes estudiadas se puede clasificar en 3 casos distintos. Para ilustrar estos casos se muestra en las figuras las posiciones iniciales y finales de los átomos mediante un código de colores: los primeros vecinos aparecen de azul en sus posiciones iniciales y de amarillo en sus posiciones finales, mientras que los segundos vecinos se muestran de color verde en las posiciones iniciales y de color rojo en las posiciones finales.

**1) Se produce una recolocación de átomos para tener coordinación 4.**

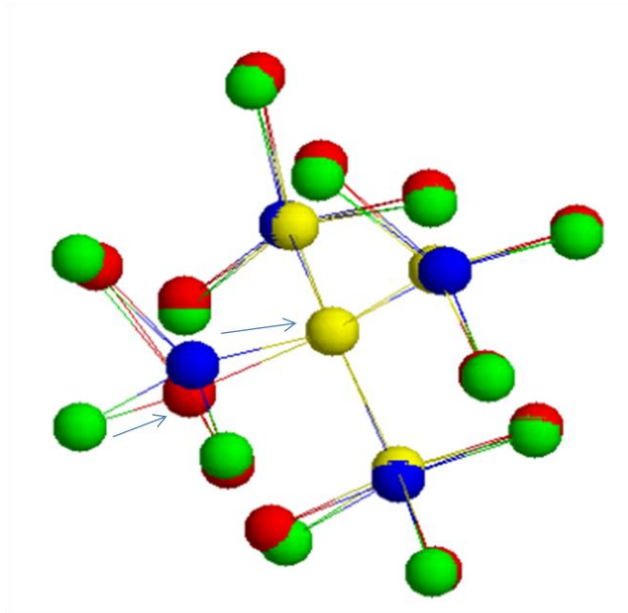
Como se observa en la figura 4.8 el movimiento sobretodo de uno de los primeros vecinos hace que se establezcan nuevos enlaces. El análisis de los átomos indica que primeros y segundos vecinos han recuperado la coordinación 4. En este caso no existe difusión de la vacante sino que la red amorfa se adapta y elimina los defectos de coordinación.



**Fig. 4.8:** Ejemplo de la reestructuración producida según el caso 1 tras la formación de la vacante.

**2) Un primer vecino ocupa la posición de la vacante y un segundo vecino ocupa la posición del primer vecino.**

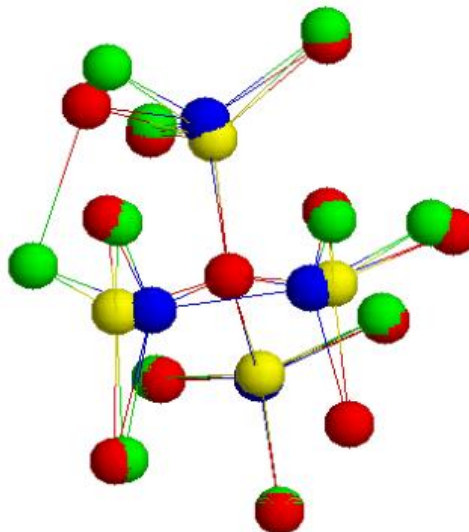
En este caso se observa claramente en la figura 4.9 el movimiento de un primer vecino para ocupar la posición de la vacante (átomo amarillo central), y de un segundo vecino para ocupar la posición del primer vecino (átomo rojo). La posición final de los dos átomos desplazados se indica con flechas. El análisis de la coordinación indica que no hay átomos con coordinación 3 en la posición final. Sin embargo en esta situación se puede considerar que la vacante ha difundido al menos hasta posición de segundos vecinos, donde es posible que la red se haya adaptado para eliminar los defectos de coordinación.



**Fig. 4.9:** Ejemplo de la reestructuración de la red siguiendo el caso 2.

### 3) Un segundo vecino ocupa la posición de la vacante.

La figura 4.10 muestra como un segundo vecino ocupa la posición de la vacante (átomo rojo central) eliminando los defectos de coordinación. De nuevo la red se reorganiza alrededor de la posición inicial del segundo vecino recuperando la coordinación 4.

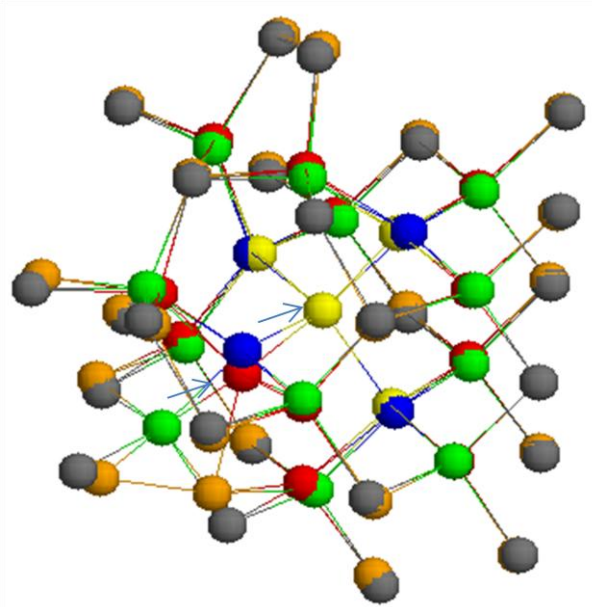


**Fig. 4.10:** Ejemplo de la reestructuración de la red llevada a cabo según describe el caso 3.

De los tres comportamientos observados, en el caso 1 no hay difusión pues la vacante desaparece tras la recolocación de los átomos, situándose en posiciones donde de nuevo forman enlaces con 4 átomos. El caso 3 es más ambiguo, pues aunque un segundo vecino ocupa la posición de la vacante, no se puede hablar de difusión pues no se aprecian defectos de coordinación en torno a la posición inicial de ese segundo vecino. El único caso

claro de difusión es el segundo, ya que se observa el desplazamiento de forma consecutiva de un primer y un segundo vecino.

Vamos a examinar este último caso con mayor detalle. En la figura 4.11 se muestra la red ilustrada en la figura 4.9 a la que hemos añadido los terceros vecinos. La posición inicial de dichos átomos aparece de color gris mientras que la posición final de color naranja. Se observa como tras desplazarse el primer y segundo vecino, la posición inicial del segundo vecino no se ocupa por otro átomo. Los átomos de alrededor se desplazan levemente restableciendo la coordinación 4. Esto muestra que ocurren dos saltos en el proceso de difusión y que este termina con el movimiento del segundo vecino.



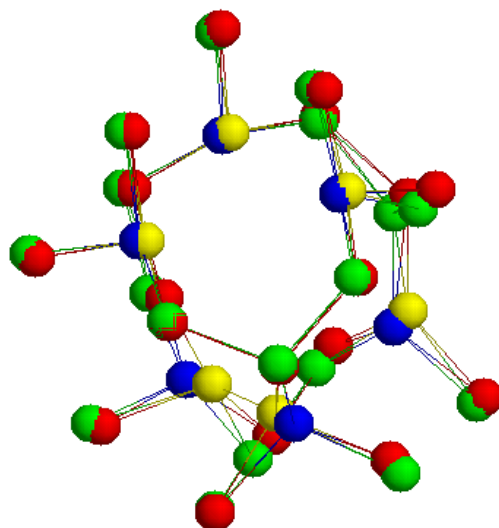
**Fig. 4.11:** Posición de los átomos en el segundo caso descrito incluyendo terceros vecinos.

Es muy interesante analizar la influencia de la presión hidrostática local en la difusión de la vacante. En las tres vacantes analizadas con presión local positiva (compresión) se observó difusión (caso 2). Sin embargo con presión negativa o nula no se aprecia un único comportamiento, pudiendo ocurrir cualquiera de las 3 situaciones descritas. En resumen, estos resultados parecen indicar que una presión positiva facilita la difusión de las vacantes.

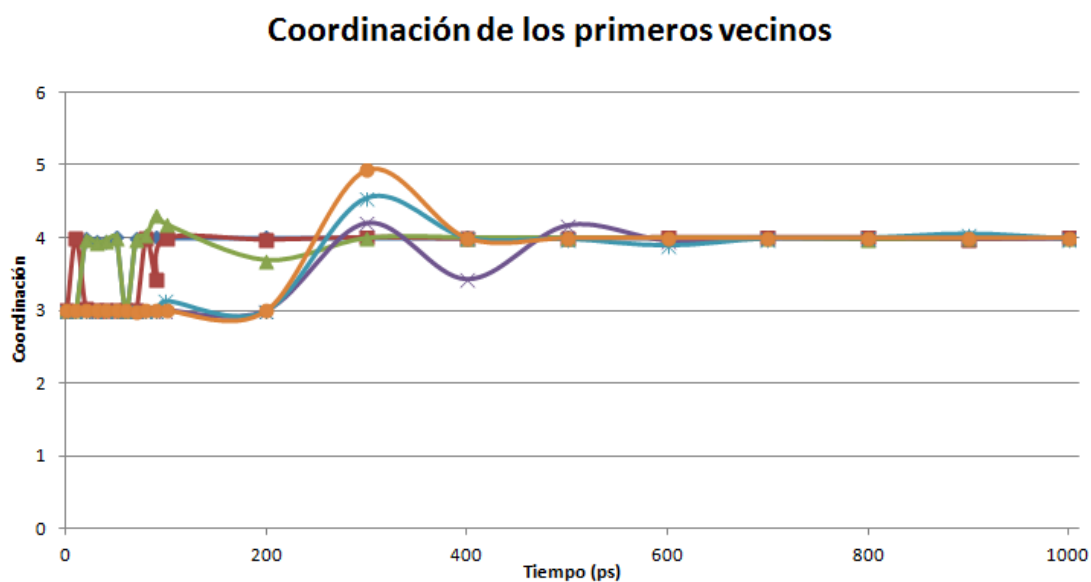
- **Estabilidad de una di-vacante**

Se analizó también un caso puntual de estabilidad de una di-vacante, formada eliminando dos átomos vecinos entre sí. Se simuló la red durante 1ns manteniendo la temperatura constante a 1500K. En la figura 4.12 pueden verse la configuración inicial y final de los primeros y segundos vecinos, con el mismo código de colores de los ejemplos anteriores. Como respuesta a la presencia de este defecto la red se reestructura sin que ningún átomo ocupe la posición de alguna de las vacantes. Tanto primeros como segundos vecinos recuperan la coordinación 4 como reflejan las figuras 4.13 y 4.14.

Hay que indicar que esta simulación se realizó durante 1000ps, un tiempo mucho mayor que el simulado para las vacantes puntuales (1ps). La presencia de átomos con coordinación 3 se mantiene hasta unos 200ps, lo que da una idea de la estabilidad de la di-vacante. Se trata de un ejemplo puntual, por lo que para ver con exactitud la respuesta del Ge amorfo a la introducción de un defecto de este tipo, habría que analizar un mayor número de casos y en distintas condiciones.

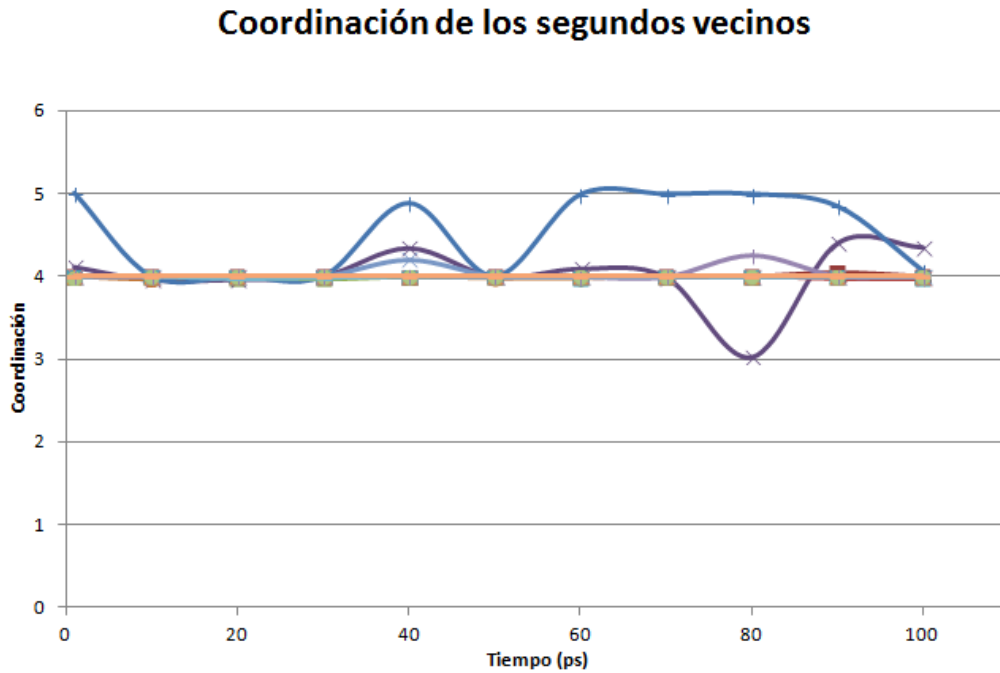


**Fig. 4.12:** Reestructuración de la red tras la formación de una di-vacante.



**Fig. 4.13:** Evolución de la coordinación de los primeros vecinos de la di-vacante a lo largo del tiempo.





**Fig. 4.14:** Evolución de la coordinación de los segundos vecinos de la di-vacante a lo largo del tiempo.

#### 4.4 Conclusiones

Se puede identificar la presencia de vacantes en amorfo analizando los defectos de coordinación que produce. Para formar un único grupo de los primeros vecinos con coordinación 3, es necesario utilizar como distancia de corte el segundo mínimo de la función  $g(r)$  (4,5 Å). Sin embargo, esta distancia es poco restrictiva dando lugar a la formación de un gran número de grupos con defectos de coordinación, incluso en una red sin presencia de vacantes. Esto hace que en la práctica sea imposible identificar de forma global la presencia de vacantes, siendo necesario imponer alguna otra condición más restrictiva. Aun así el seguimiento de defectos de coordinación es un criterio válido para analizar la evolución de vacantes puntuales de las que se conozcan su posición y sus átomos vecinos.

La energía de formación de la vacante en Ge amorfo en ausencia de presión externa es de unos 3 eV, similar al valor obtenido para el cristal. La energía apenas se modifica con la presión hidrostática local (disminuye muy ligeramente con presiones elevadas), pero sí se reduce cuanto mayor es la presión de *von Mises* (cizalladura) a la que se ve sometida la vacante. Estudios realizados en Si amorfo indican el mismo comportamiento con respecto a la presión de *von Mises*, pero una dependencia mayor con la presión hidrostática.

En todos los casos estudiados el volumen de la vacante aumentaba con respecto al volumen asociado al átomo que se elimina. Con presión hidrostática local negativa el aumento es notable, lo que puede tener implicaciones en la formación de clusters de vacantes o voids.

Aunque el estudio de la difusión de la vacante se realizó con muy poca estadística, los datos parecen indicar que la presión hidrostática local positiva (compresión) favorece

la difusión de las vacantes. Se observó el movimiento consecutivo de un primer y segundo vecino de la vacante, tras lo cual la red se reorganizó eliminando los defectos de coordinación.

# Capítulo 5

---

Ge amorfo con altas  
concentraciones de  
vacantes



## 5 Ge amorfo con altas concentraciones de vacantes

Algunos estudios indican que la recombinación de intersticiales y vacantes dentro de Ge amorfo no es muy eficiente, de lo que se deduce que existiría un gran número de los dos tipos de defectos en la red. Es evidente que la formación de estructuras tipo *honeycombs* implica que debe existir una gran concentración de vacantes en la red amorfa, pero no está claro qué ocurre con los intersticiales. En este capítulo pretendemos estudiar el comportamiento de una región de Ge amorfo en la que existe una gran concentración de vacantes. Como no introducimos el mismo número de intersticiales nuestra red presenta un déficit de átomos. Es interesante analizar si cuando la red se calienta las vacantes pueden llegar a difundir, interaccionar y formar voids, y si en el caso de que se hubieran formado los voids, son capaces de sobrevivir a un recocido térmico. Como medida de la difusión de los átomos en la red rica en vacantes, calcularemos y compararemos el desplazamiento cuadrático medio en distintas condiciones de presión.

### 5.1 Introducción

En el capítulo anterior se estudiaron las características, estabilidad y difusión de vacantes individuales. En esta sección realizaremos simulaciones de Ge amorfo a una temperatura de 1500K en el que se han introducido un 1% de vacantes del total de átomos de la red. Analizaremos su evolución con el tiempo, modificando la presión exterior aplicada a la celda y variando las condiciones de contorno utilizadas.

Partiendo de la red de Ge amorfo a 1500K y presión 0 generada en el apartado 3.5.1, vamos a crear en ella alrededor de 112 vacantes (1%). Para ello, emplearemos el programa desarrollado en lenguaje C mencionado en el epígrafe 2.3.1.3. Las vacantes se distribuirán de dos formas distintas:

- **Celda con vacantes dispersas:** en este caso se eliminan 112 átomos de la red escogidos de forma aleatoria, pero separados entre sí al menos una distancia de red.
- **Celda con vacantes concentradas:** se crea un void o grupo de vacantes que contiene a la totalidad de las vacantes. Para ello, se selecciona un átomo inicial, que actuará como núcleo y se eliminan todos los átomos contenidos en un radio  $r_c$  a partir del átomo inicial. De esta forma se genera un void esférico que incluye a todas las vacantes. Teniendo en cuenta que la densidad de Ge cristalino es de  $4,4 \cdot 10^{22}$  átomos/cm<sup>3</sup>, se puede calcular el radio de corte  $r_c$  que debemos considerar para eliminar 112 átomos. Aunque la densidad del Ge amorfo es ligeramente distinta a la del cristal la diferencia es pequeña, por lo que estos cálculos nos darán un valor muy cercano al radio de corte que necesitamos:

$$\text{Volumen de 112 átomos: } V_{112} = \frac{112}{4,4 \cdot 10^{22}} = 2,5454 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$$

$$\text{Despejando de la expresión del volumen: } V_{112} = \frac{4\pi \cdot r_c^3}{3}$$

Obtenemos que:  $r_c = \sqrt[3]{3 \cdot V_{112}/4\pi} = 8,47\text{Å}$

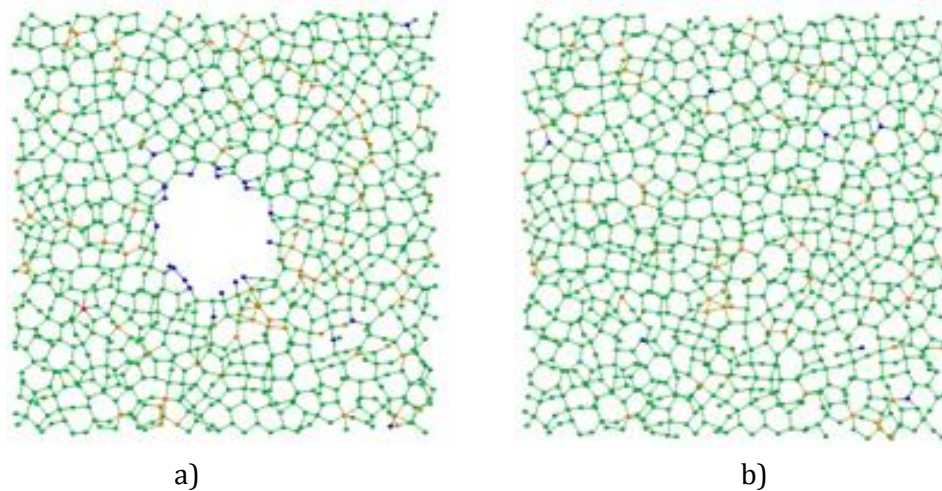
Empleando el valor de  $r_c$  calculado conseguimos eliminar 114 átomos de nuestra red de Ge amorfo formando un único void de gran tamaño. El átomo inicial a partir del cual se suprimen el resto de átomos de alrededor, lo situamos en el centro de la celda en lo que se refiere a los ejes Y y Z (su coordenada se sitúa en un valor en torno a 30 Å), pero su coordenada en el eje X la situamos en torno a un valor de 50 Å. Como se verá en el capítulo siguiente se escoge esta posición en X para que el void esté próximo a una interfaz amorfo/cristal cuando estudiemos la recristalización de Ge amorfo.

Nuestro objetivo es analizar cómo se modifica la distribución de las vacantes en los dos casos mencionados anteriormente cuando se calienta la muestra. Debido al gran número de átomos de la celda la proyección de las coordenadas de los átomos sobre un plano no nos dejaría apreciar la presencia de vacantes. Para tener acceso y poder visualizar lo que ocurre en distintas zonas de la celda, dividimos la celda de simulación en 11 rodajas a lo largo del eje X, con una anchura de una distancia de red. La información de estas rodajas la procesamos de dos formas distintas:

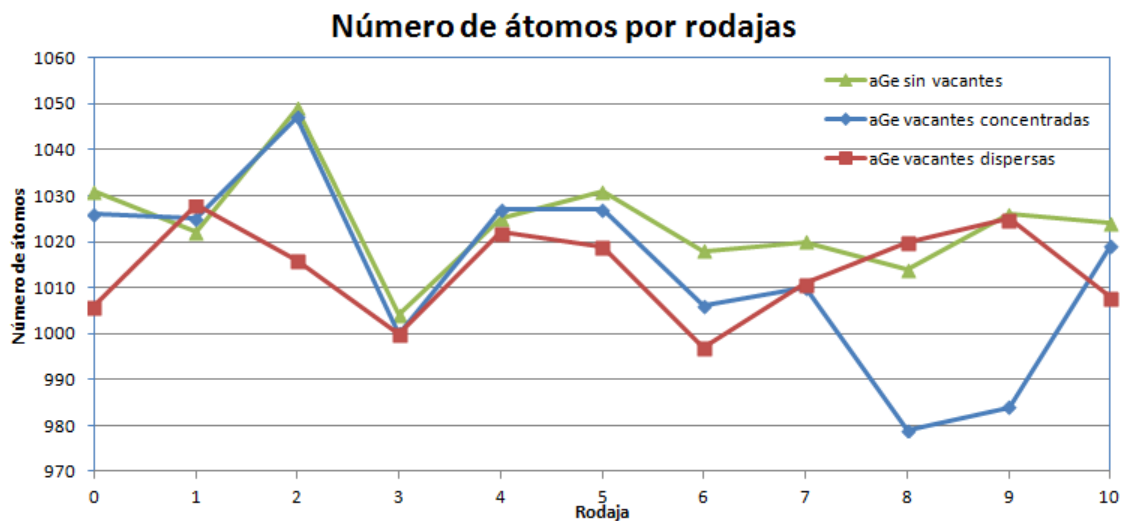
- Utilizamos un software de visualización como RasMol (mencionado en el apartado 2.3.2.2) para visualizar la posición de los átomos en cada rodaja. En las imágenes generadas con RasMol los átomos se colorean atendiendo a su coordinación, de acuerdo a la siguiente leyenda:
  - Átomos de color azul claro: coordinación menor a 3.
  - Átomos de color azul: coordinación 3.
  - Átomos de color verde: coordinación 4.
  - Átomos de color amarillo: coordinación 5.
  - Átomos de color rojo: coordinación mayor a 5.
- Contamos el número total de átomos en cada rodaja de la red, con lo que podemos averiguar el número de vacantes. En la red cristalina todas las rodajas poseen el mismo número de átomos, 1024, que se reduce a 1014 átomos si el 1% de vacantes se distribuyeran de forma uniforme. Hay que tener en cuenta que debido al carácter desordenado del amorfo el número de átomos perteneciente a cada rodaja (aún en ausencia de vacantes) puede oscilar, lo que añade cierto ruido a los datos. Para observar la presencia de vacantes la variación en el número de átomos tendrá que ser claramente superior a este ruido.

En las figuras 5.1 y 5.2 se pueden ver ejemplos de los métodos descritos para visualizar y determinar la presencia de vacantes.

Como podemos comprobar en las figuras 5.1 y 5.2, generamos vacantes de forma concentrada situándose el void en las rodajas 8 y 9 de la celda, mientras que situando las vacantes de forma dispersas no se percibe a simple vista donde se sitúan, por lo que será interesante analizar su evolución para poder comprobar si dichas vacantes se agrupan o si por el contrario continúan estando dispersas. También será de interés comprobar cómo evoluciona con el tiempo la agrupación de vacantes formando un void que se observa en la figura 5.1 a.



**Fig. 5.1:** Visualización por medio de RasMol de la rodaja número 8 que contiene el rango de coordenadas de 40,1247 a 45,8568 Å en el eje X. La imagen a) muestra las vacantes formadas de forma concentrada, mientras que la imagen b) muestra una rodaja de la red en la que se han generado vacantes dispersas.



**Fig. 5.2:** Comparación del número de átomos por rodajas de Ge amorfo sin vacantes, con 112 vacantes dispersas y con 114 vacantes concentradas.

Por último, este estudio también lo realizaremos sometiendo nuestra celda de Ge amorfo a una presión exterior de -3 y +3 GPa. Para ello, partiendo de la celda inicial con presión nula, modificamos las dimensiones de la celda por medio de un escalado de la

distancia de red empleando el programa descrito en el apartado 2.3.1.1. En la tabla 5.1 se recogen las distancias de red necesarias para conseguir la presión final requerida en nuestra red a 1500K.

**Tabla 5.1:** Distancia de red para obtener la red a diferentes presiones a 1500K.

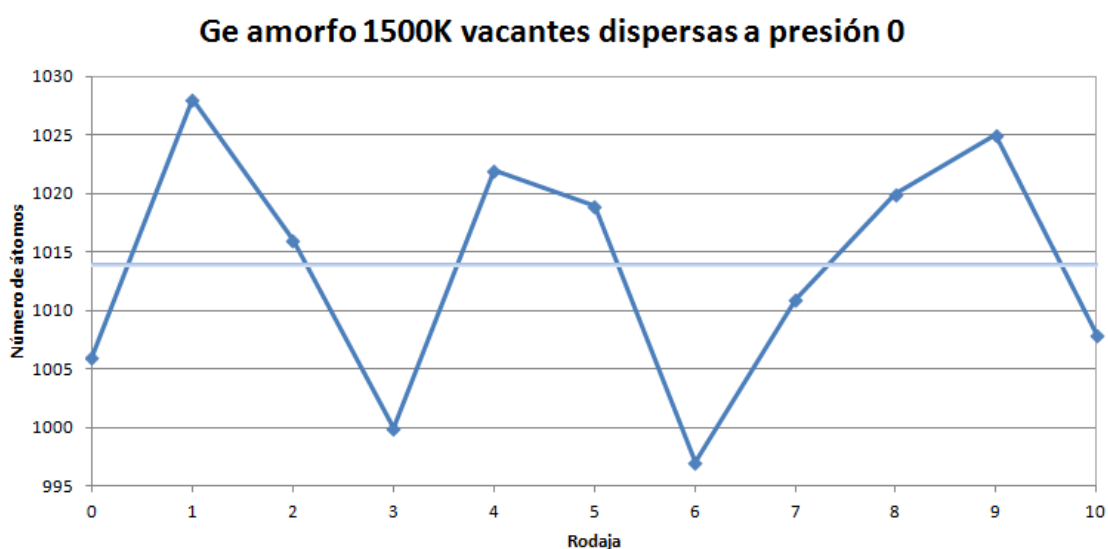
Presión	Distancia de red
-3 GPa	5,84 Å
0 GPa	5,7321 Å
+3 GPa	5,645 Å

El método seguido para crear vacantes en estas redes es el mismo, pero debemos tener en cuenta que el radio de corte  $r_c$  para generar vacantes concentradas es diferente, ya que la presión introducida al sistema provoca que aumente o disminuya la densidad de la celda. Por ello, en el caso de que la red adquiriera una presión de 3 GPa dicho radio debe disminuir, consiguiendo eliminar un total de 116 átomos. Por el contrario, en el caso en el que la presión de la celda disminuya a -3 GPa dicho radio debe aumentar, consiguiendo eliminar 112 partículas.

## 5.2 Vacantes distribuidas de forma aleatoria

En primer lugar vamos a examinar la evolución de la celda de Ge amorfo con 112 vacantes distribuidas de forma dispersa, a presiones de 0 y  $\pm 3$ GPa. Para ello, aplicaremos condiciones periódicas como condiciones de contorno, y realizaremos una simulación durante 1ns (1 millón de pasos).

A presión 0, tras 1ns, aparentemente se produce una acumulación de vacantes en las rodajas 3 y 6 como podemos ver en la figura 5.3 ya que en dichas rodajas se aprecia una disminución del número de átomos.

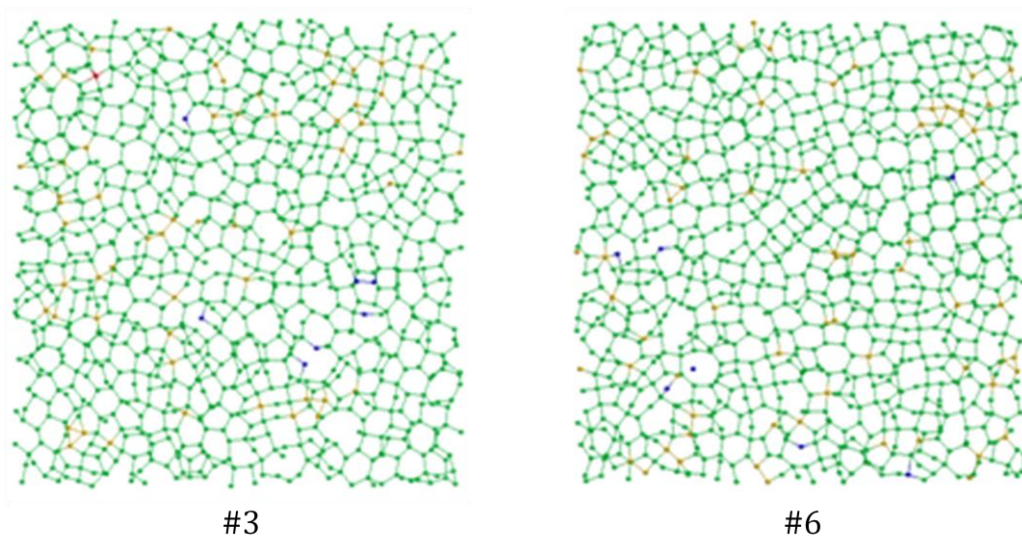


**Fig. 5.3:** Número de átomos por división en aGe a 0 GPa con vacantes dispersas tras 1ns comparado con el número de átomos por rodajas si las vacantes se distribuyeran de forma uniforme.



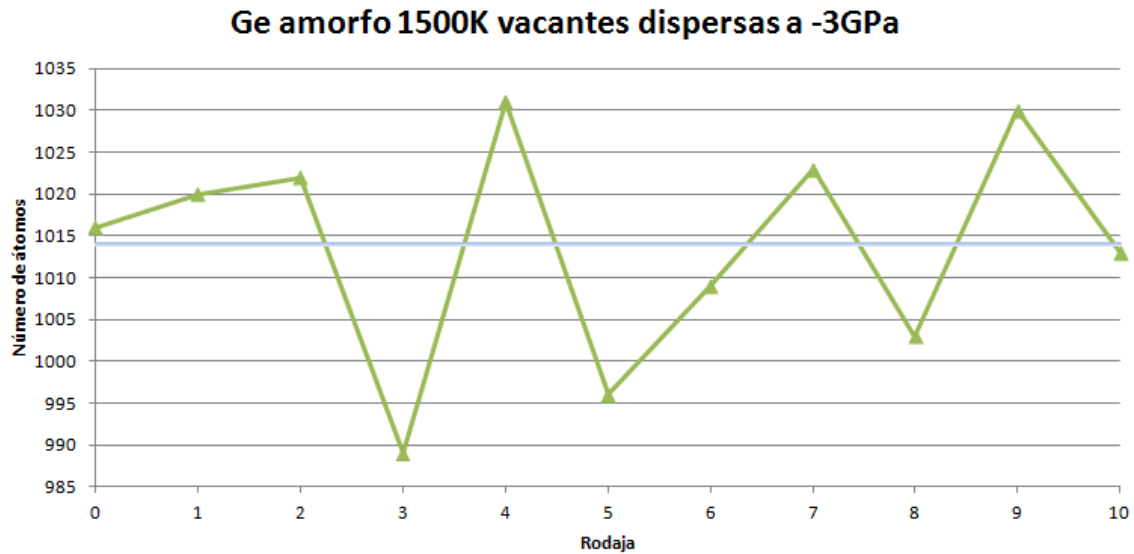
Pero si visualizamos estas zonas de la red mediante RasMol (figura 5.4), comprobamos que esto no ocurre. Solo se aprecian algunos átomos aislados con coordinación 3, pero no se observan acumulaciones de vacantes. La variación en el número de átomos se debe simplemente a fluctuaciones en la red, pues la vibración de los átomos hace que puedan ser incluidos en una u otra rodaja.

Al introducir vacantes en la red tanto la energía potencial como la presión disminuyen, reduciéndose en este último caso de los 0 GPa iniciales a unos -0,4GPa al final de la simulación.

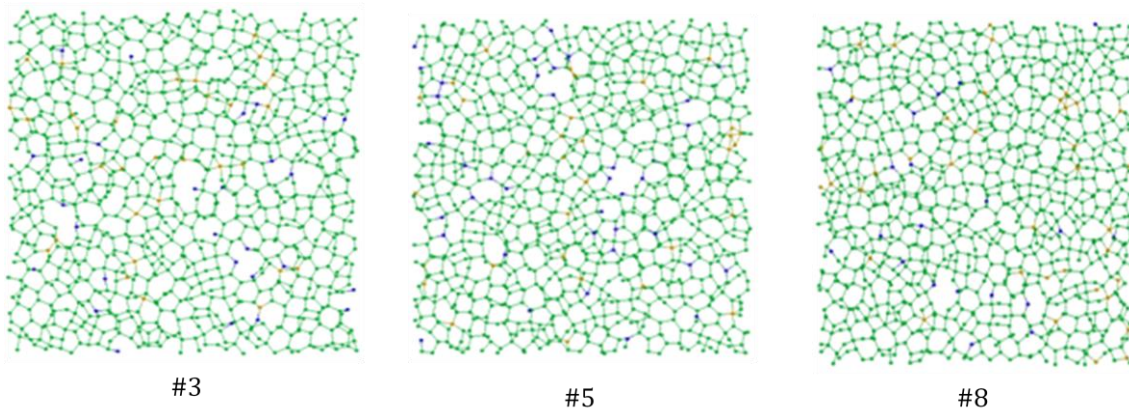


**Fig. 5.4:** Visualización de las divisiones 3 y 6 respectivamente de la red tras 1 ns.

Si sometemos la red a una presión de -3GPa se reduce el número de átomos en las rodajas 3, 5 y 8, como vemos en la figura 5.5. En este caso, representando dichas rodajas mediante RasMol como se puede apreciar en la figura 5.6, vemos que aparece algún pequeño cluster de vacantes debido a que varias vacantes dispersas se unen. El hecho de existir una presión hidrostática negativa no solo aumenta el volumen asociado a una vacante, como vimos en el capítulo 4, sino que puede ayudar a estabilizar las vacantes. En este caso la presión final de la simulación toma valores en torno a -2,9GPa.

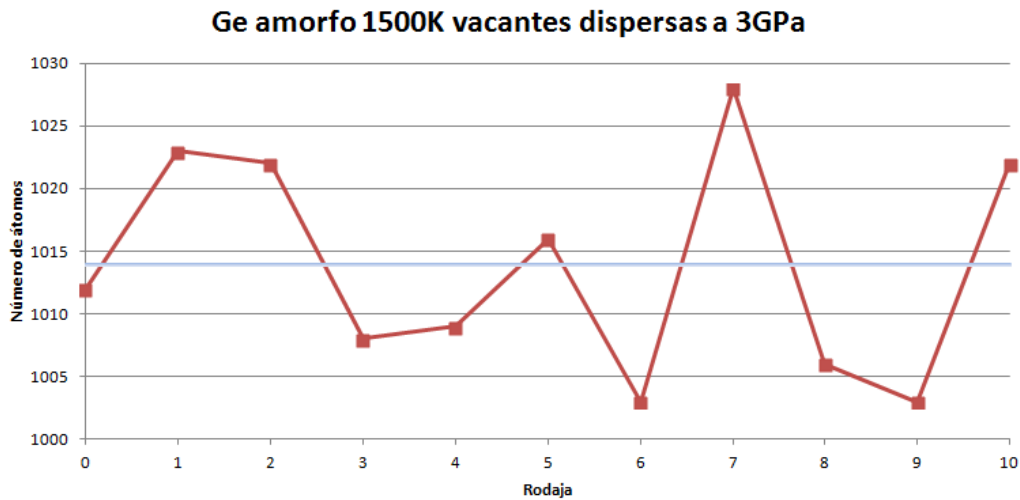


**Fig. 5.5:** Número de átomos por división en Ge amorfo a presión -3GPa con vacantes dispersas tras 1ns.

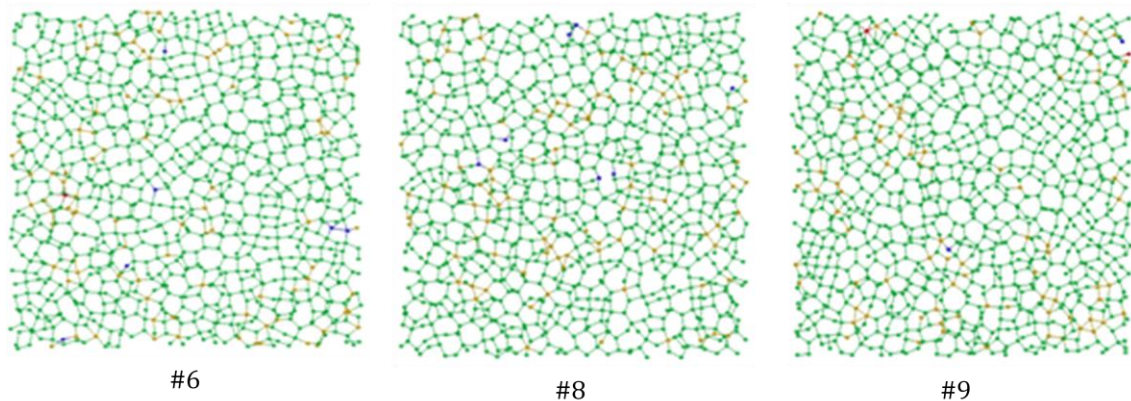


**Fig. 5.6:** Visualización de las divisiones 3, 5 y 8 respectivamente de la red tras 1 ns con presión -3GPa.

Por último, si la presión global de la red es de 3GPa, no se aprecia ningún cluster de vacantes como en el caso anterior. En este caso, se obtiene una red más compacta. Si analizamos la figura 5.7, observamos que las rodajas 6, 8 y 9 de la red poseen un menor número de átomos, lo cual puede predecir que se acumulen vacantes en esas posiciones, pero como podemos comprobar en la figura 5.8 esto no ocurre.



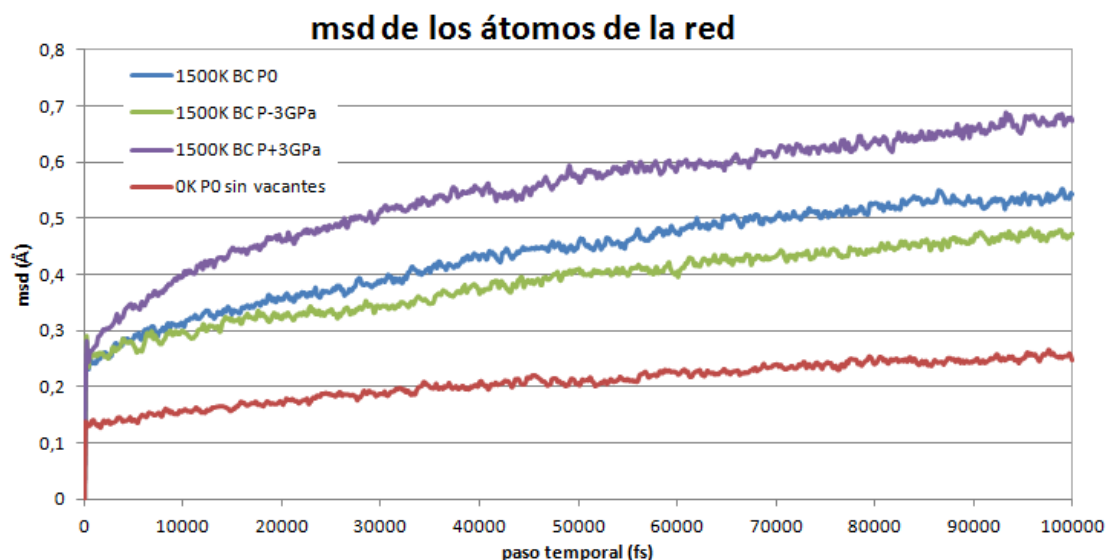
**Fig. 5.7:** Número de átomos por división en Ge amorfo a presión 3GPa con vacantes dispersas tras 1ns.



**Fig. 5.8:** Visualización de las divisiones 6, 8 y 9 respectivamente de la red tras 1 ns con presión 3GPa.

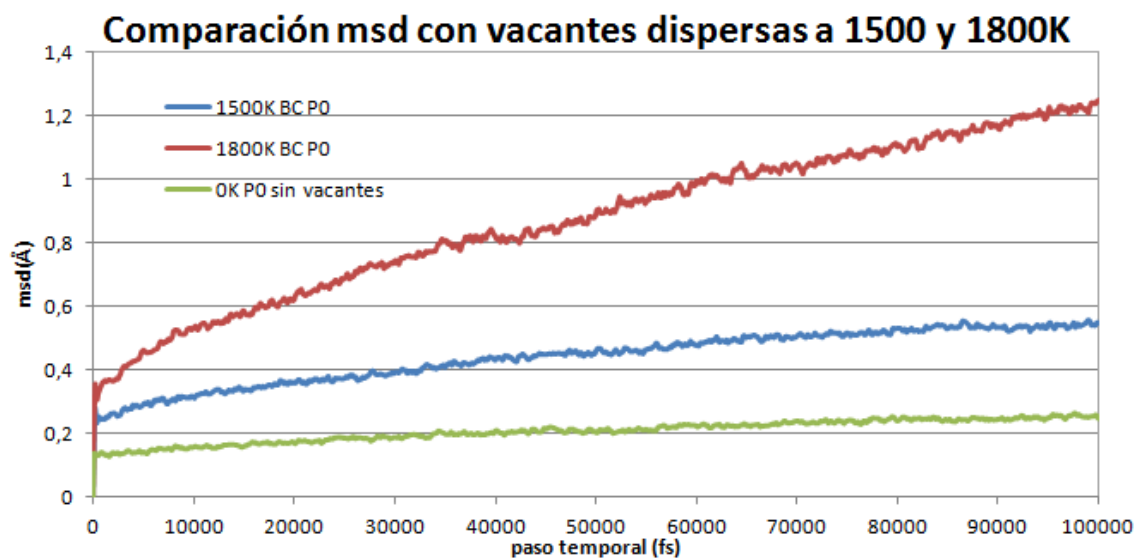
Al introducir vacantes en Ge amorfo con presión positiva, la presión se reduce. Al final de la simulación, la presión final se estabiliza en torno a 2,1 GPa.

El desplazamiento cuadrático medio (*mean square displacement, msd*) es una medida de la movilidad de los átomos y puede aportar información útil sobre la difusión de las vacantes en las distintas condiciones estudiadas. En la figura 5.9 se muestra el msd de una celda de Ge amorfo con un 1% de vacantes distribuidas de forma aleatoria, en la que se utilizan condiciones periódicas en los 3 ejes y se aplican distintos valores de presión. Se observa claramente que el msd aumenta con la presión de la celda. Esto es consistente con los resultados que se presentaron en el capítulo 4, que indican que las vacantes difunden fundamentalmente con presiones positivas.



**Fig. 5.9:** Msd descrito por las partículas de la red de Ge amorfo con vacantes dispersas variando la presión.

Este mismo estudio se ha repetido generando un 1% de vacantes dispersas en Ge amorfo a 1800K a diferentes presiones. Los resultados obtenidos son similares a los mostrados para una temperatura de 1500K. Lógicamente el msd a esta temperatura es claramente superior, como se aprecia en la figura 5.10.



**Fig. 5.10:** Comparación del msd descrito por las partículas de la red variando la temperatura a presión 0.

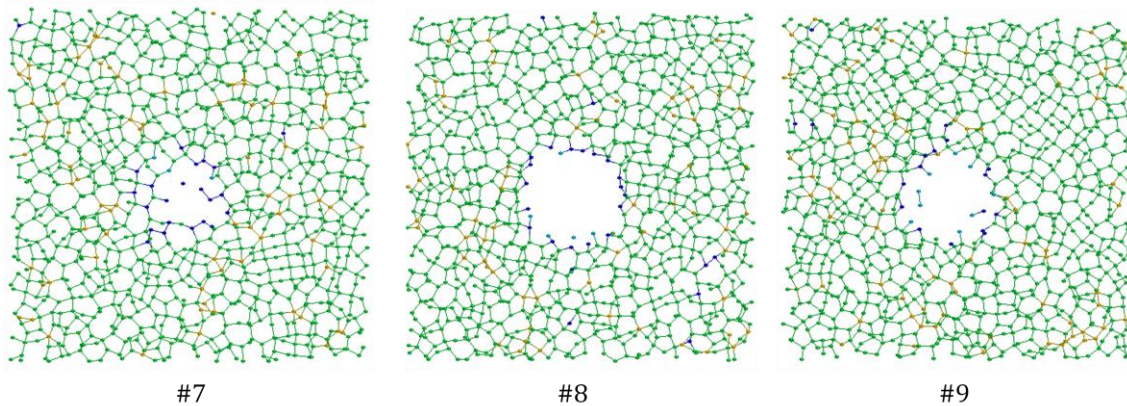
### 5.3 Vacantes concentradas en un único void

En esta ocasión trabajamos con una celda de Ge amorfo en la que se ha introducido un 1% de vacantes de forma conjunta, formando un único void de un radio aproximado de unos 8,5 Å. Al igual que en el apartado anterior analizaremos la evolución de esta red a 1500K sometida a diferentes presiones hidrostáticas.

Comenzaremos examinando nuestra celda a presión nula. En la figura 5.11 vemos en diferentes rodajas de la red la presencia de vacantes formando una esfera tal y como se

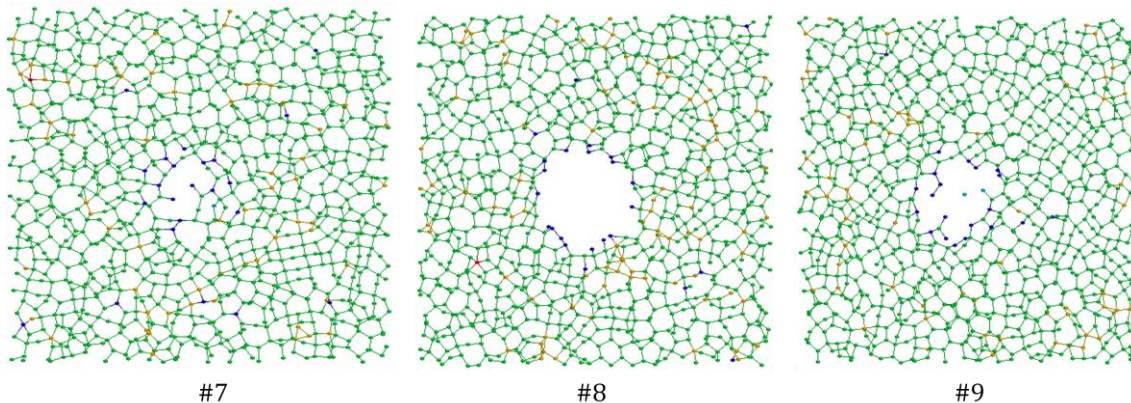


crearon inicialmente. En dichas rodajas de la red, disminuye notablemente el número de átomos.



**Fig. 5.11:** Rodajas 7, 8 y 9 de la celda de Ge amorfo donde se aprecia la esfera inicial de vacantes.

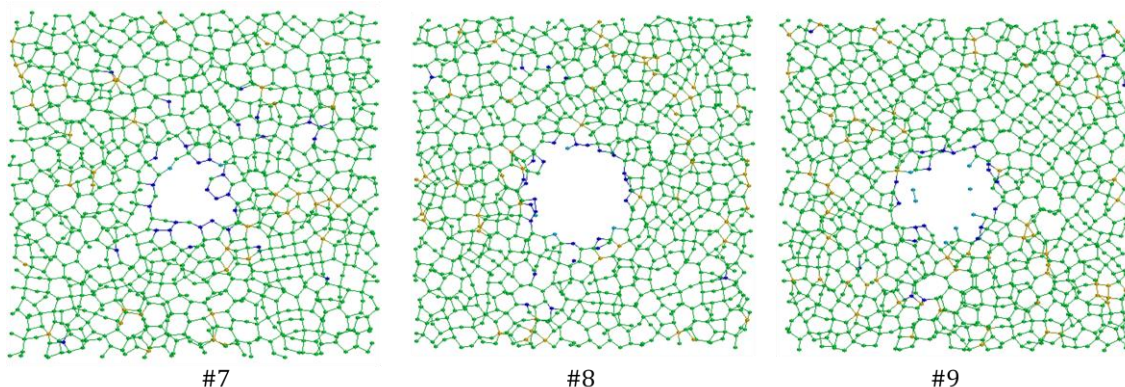
Dejamos que la celda evolucione durante 100ps, en una simulación en la que tan solo realizamos un reescalado de la temperatura para asegurarnos que se mantiene a 1500K. En la figura 5.12 podemos contemplar el estado final de la acumulación de vacantes. Como podemos comprobar, tras 100ps sigue existiendo la esfera de vacantes, aunque su tamaño ha disminuido levemente. La energía total del sistema apenas evoluciona y la presión final de la celda es cercana a cero. Esto se debe a que al estar todas las vacantes en una zona concentrada, se genera una presión negativa localmente, pero no afecta a la presión hidrostática a la que se somete la celda. Recordemos que en la misma simulación realizada con vacantes distribuidas de forma aleatoria la presión se reducía en 0,4 GPa.



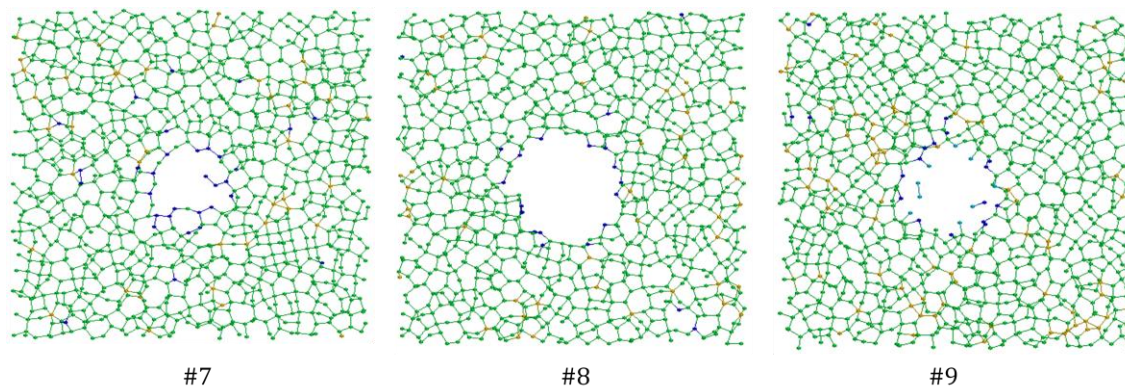
**Fig. 5.12:** Rodajas 7, 8 y 9 de la celda de Ge amorfo a presión 0 tras un recocido a 1500K durante 100ps.

En las figuras 5.13 y 5.14 se muestra el estado inicial y final tras 100ps de la esfera de vacantes cuando la celda se ve sometida -3GPa. Con presión negativa vemos que el tamaño de la esfera aumenta, como se podía esperar. La energía del sistema se mantiene

estable durante todo el proceso, al igual que ocurría a presión nula. La presión global aumenta hasta alcanzar en los pasos finales de la simulación valores en torno a -2,7GPa.



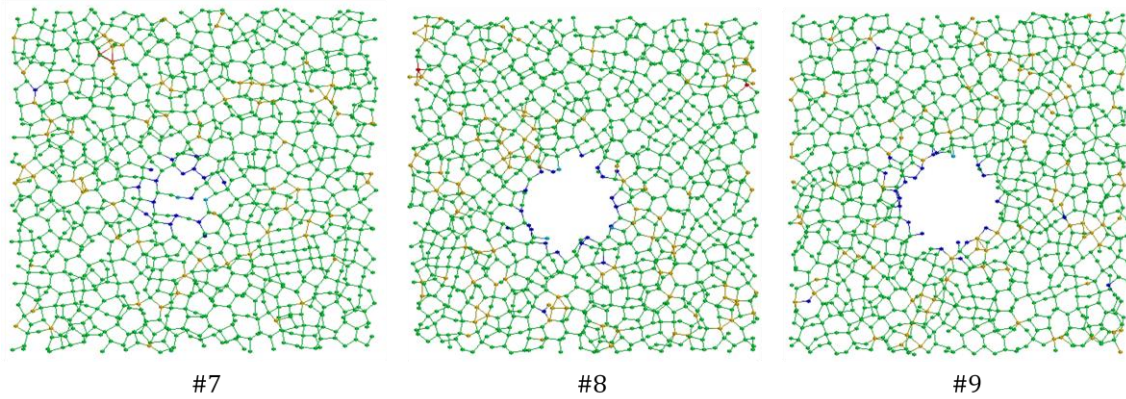
**Fig. 5.13:** Rodajas 7, 8 y 9 de la celda de Ge amorfo donde se sitúa la acumulación de vacantes inicialmente a presión de -3GPa.



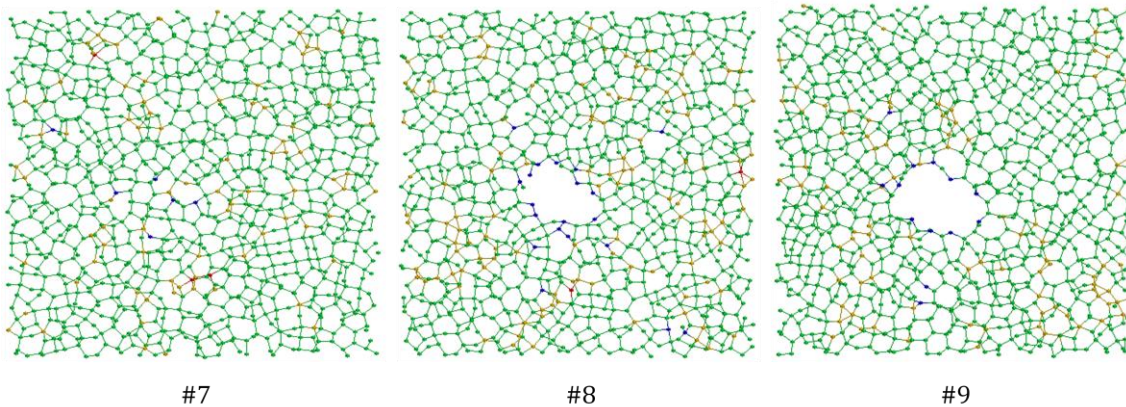
**Fig. 5.14:** Rodajas 7, 8 y 9 de la celda de Ge amorfo con concentración de vacantes tras 100ps a presión de -3GPa.

Por último, ejerciendo una presión hidrostática de 3GPa sobre nuestra celda, el efecto que sufre la esfera de vacantes se puede apreciar en las figuras 5.15 y 5.16. En ellas, se observa cómo el tamaño de la esfera se ve reducido de forma notable. Al finalizar la simulación, la presión hidrostática de la red disminuye hasta situarse en torno a los 2,5GPa. Esto se produce debido a que la introducción de vacantes en una celda en la cual la presión inicial es positiva alivia la presión, con lo que esta tiende a disminuir con el paso del tiempo. El comportamiento de la energía en este caso es similar a como ocurría a presión nula o negativa: se mantiene estable.



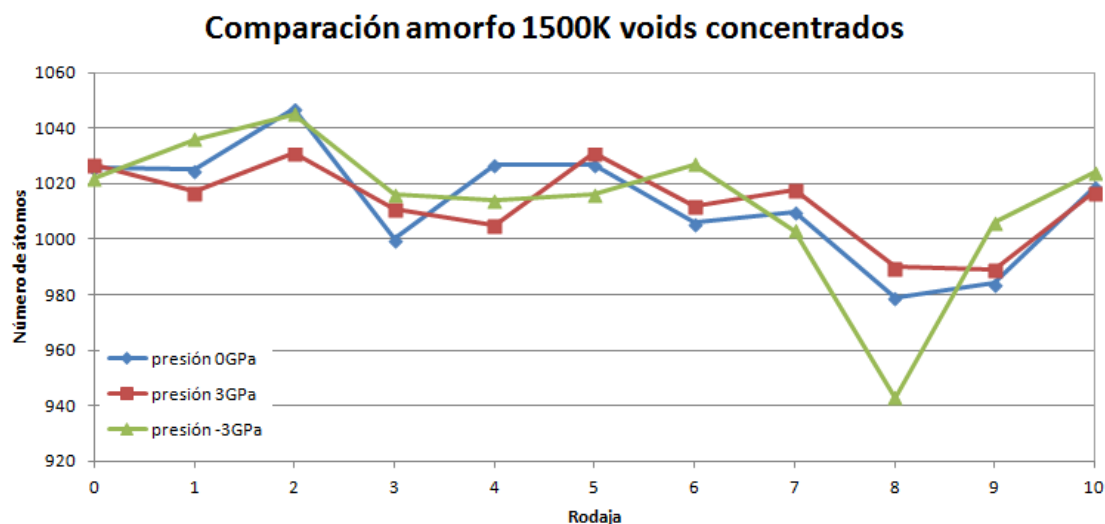


**Fig. 5.15:** Rodajas 7, 8 y 9 de la celda de Ge amorfo donde se sitúa la acumulación de vacantes inicialmente a presión de 3GPa.



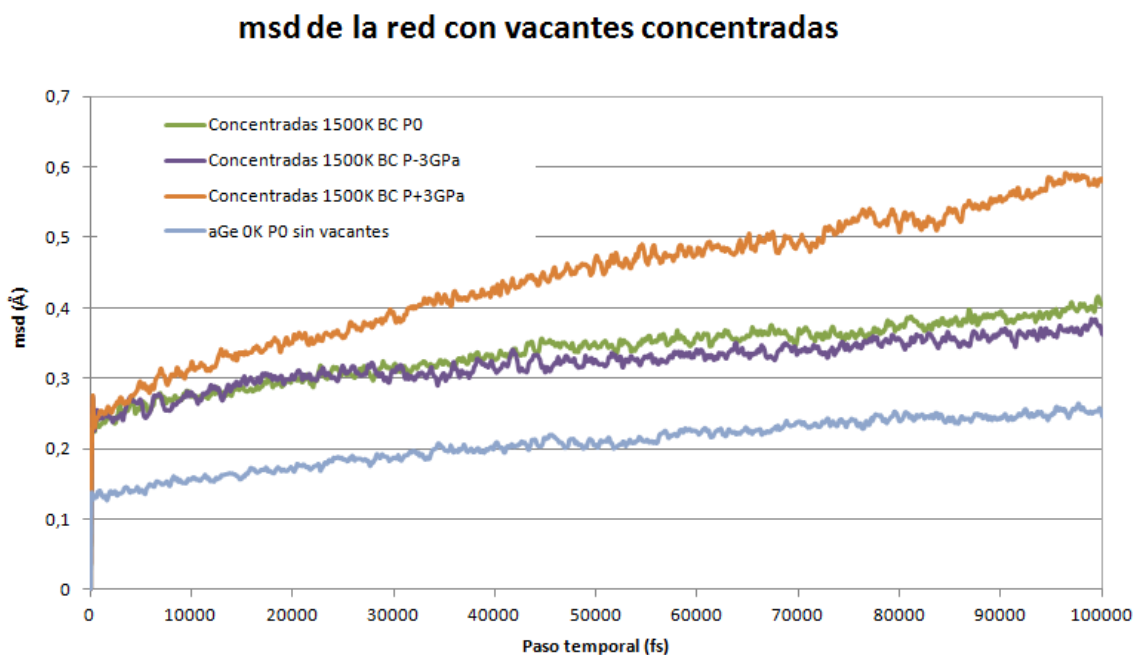
**Fig. 5.16:** Rodajas 7, 8 y 9 de la celda de Ge amorfo con concentración de vacantes tras 100ps a presión de 3GPa.

Podemos obtener una visión intuitiva de la evolución de la esfera para las diferentes presiones si observamos la figura 5.17, en la que se muestra el número de átomos por rodaja de la red tras un recocido a 1500K durante 100ps. La esfera de vacantes está situada en las rodajas 7, 8 y 9, que poseen un menor número de átomos. A -3GPa el número de átomos en estas rodajas es claramente inferior que en el resto de casos, por lo que la esfera tiende a hacerse mayor a presiones negativas. Por el contrario, a presión de 3GPa, el número de átomos en estas rodajas aumenta pues la esfera tiende a sufrir una disminución de su tamaño.



**Fig. 5.17:** Número de átomos por rodaja de Ge amorfo tras 100ps con vacantes concentradas.

El desplazamiento cuadrático medio en presencia de la esfera de vacantes sigue presentando un aumento con la presión, como se aprecia en la figura 5.18. Sin embargo hay poca variación entre las situaciones de presión -3GPa y presión nula, siendo esta muy notable cuando la presión asciende a +3GPa.



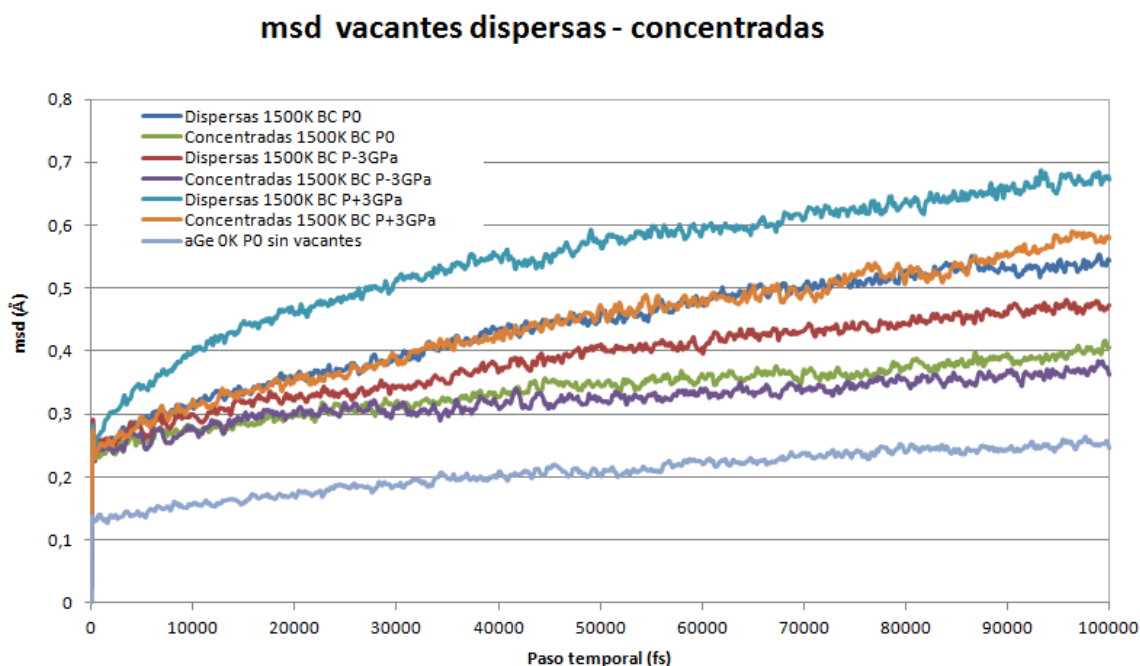
**Fig. 5.18:** Msd descrito por las partículas de la red de Ge amorfo con vacantes concentradas variando la presión.



## 5.4 Diferencias entre la celda con vacantes dispersas o concentradas

La distribución de vacantes de forma aislada o formando un único void influye en el comportamiento de la celda en los siguientes aspectos:

- Cuando las vacantes están distribuidas de forma aleatoria la energía del sistema disminuye durante el recocido, mientras que con la presencia de un único void de vacantes el sistema se mantiene estable.
- La presión final de la celda varía en mayor cantidad en el caso de insertar vacantes dispersas. Cuando las vacantes están concentradas en un void, a presión nula la presión apenas varía, y con presión inicial positiva o negativa varía pero en menor medida que en el caso de vacantes dispersas.
- Para todas las presiones, el msd es menor con vacantes concentradas que si se encuentran distribuidas de forma aleatoria por la red, como se puede comprobar en la figura 5.19.



**Fig. 5.19:** comparación del msd descrito por las partículas de la red de Ge amorfo con vacantes dispersas y concentradas y a diferentes presiones.

La explicación a estas observaciones se debe a la distinta movilidad de las vacantes introducidas de una u otra forma. Las vacantes generadas de forma aleatoria son monovacantes que pueden moverse y difundir. Esta movilidad hace aumentar el msd y contribuye a relajar la celda, disminuyendo la presión inicial. Sin embargo, cuando las vacantes están concentradas en un void prácticamente no se mueven. Todo parece indicar que apenas se emiten vacantes desde el void, por lo que se encuentran congeladas dentro del void y no contribuyen a relajar la celda.

## 5.5 Conclusiones

En este capítulo se ha analizado el comportamiento durante un recocido térmico a 1500K, y distintas condiciones de presión, de una celda de Ge amorfo con una concentración elevada de vacantes (1%), distribuidas de forma aleatoria o formando un único void. Para estudiar la evolución de las vacantes se ha combinado la visualización de los átomos y su coordinación con el cálculo analítico del número de átomos en un volumen fijo.

Cuando las vacantes se distribuyeron de forma aleatoria solo se observó la presencia de clusters de vacantes tras el recocido en condiciones de presión muy negativa (-3 GPa). El desplazamiento cuadrático medio bajo esta presión es inferior al obtenido con presión cero o positiva, lo que implica que no existe mucha difusión. Esto lleva a pensar que la formación de grupos de vacantes se debe en gran medida a la expansión de la red alrededor de una vacante (o un pequeño grupo de vacantes), pues una presión negativa aumenta el volumen asociado a una vacante.

Al generar un único void conteniendo la totalidad de las vacantes se observó que tras el recocido sus dimensiones disminuían si la presión inicial era positiva (+3GPa) o aumentaba de tamaño bajo presión negativa (-3GPa). Esto es consistente con lo mencionado anteriormente, y recalca la hipótesis de que las presiones negativas estabilizan los grupos de vacantes y aumentan el volumen total asociado. Con la presencia de un único void el desplazamiento cuadrático medio es mucho menor que en el caso anterior, lo que apunta a que las vacantes se encuentran “congeladas” dentro del void. A diferencia de la distribución aleatoria de vacantes, la introducción de un 1% de vacantes no da lugar a una disminución significativa en la presión total de la celda.

# Capítulo 6

---

Recristalización de Ge  
amorfo con altas  
concentraciones de  
vacantes



## 6 Recristalización de Ge amorfo con altas concentraciones de vacantes

Las nanoestructuras o *honeycombs* que se observan en Ge amorfo son lo suficientemente estables como para no desaparecer cuando se ven sometidas a los recocidos habituales. Aunque en este trabajo no podemos simular estructuras de esas dimensiones, es muy interesante analizar el proceso de recristalización en presencia de una concentración elevada de vacantes en la fase amorfa, una fase previa al crecimiento de los *honeycombs*. Cuando la región amorfa recristalice, ¿quedarán vacantes en el cristal o la interfaz amorfo/cristal será capaz de reconstruir perfectamente la red cristalina?

Nuestro primer objetivo es crear una celda de simulación formada mayoritariamente por Ge amorfo obtenido por fusión y enfriamiento, pero que también posea varias capas de Ge cristalino que actúen como semillas para la recristalización. Al igual que en el Capítulo 5 introduciremos las vacantes de forma aleatoria y formando un void esférico, y exploraremos diferentes condiciones de contorno.

### 6.1 Preparación de la muestra

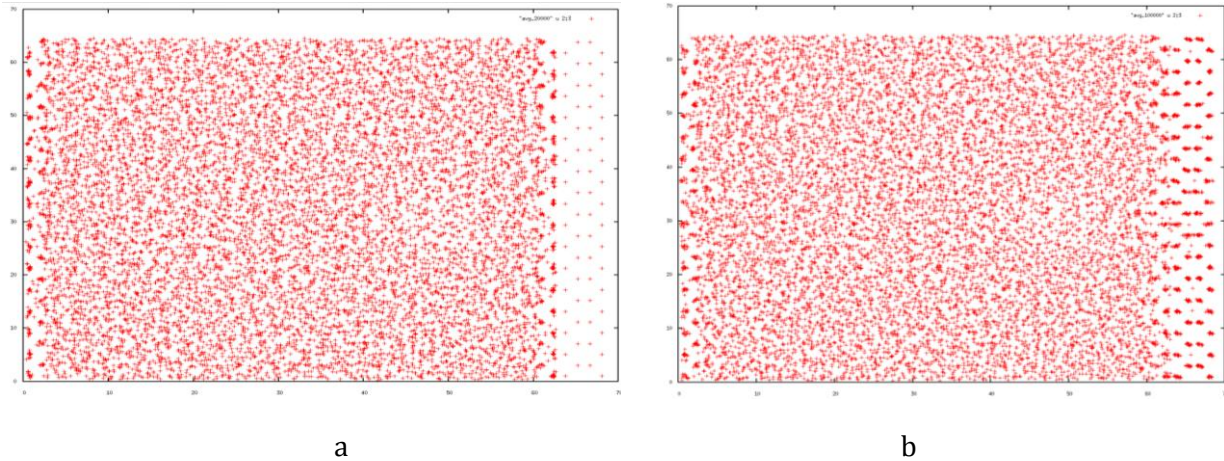
Las simulaciones que hemos realizado para estudiar la recristalización se han llevado a cabo a 1800K. Utilizamos esta temperatura, y no 1500K como en apartados anteriores, para acelerar la dinámica del sistema, pues la recristalización es un proceso que consume muchos recursos y tiempo de cálculo. Como se mencionó en el Capítulo 3 utilizamos una capa de Ge amorfo formado por fusión y enfriamiento, pues de esta manera se reduce el número de defectos de coordinación. De forma relativamente sencilla se puede fundir una parte de una celda de Ge, dejando una pequeña región cristalina. Para que el material amorfo resultante posea pocos defectos de coordinación es necesario enfriar lentamente el Ge líquido hasta que solidifique. Sin embargo, como se parte de una temperatura muy elevada (superior a la de fusión) y se reduce lentamente la temperatura este proceso conduce inevitablemente a la recristalización de la región líquida a partir de la zona cristalina. Este problema nos obligó a buscar una forma alternativa de conseguir una región de Ge amorfo a 1800K coexistiendo con capas de Ge cristalino.

Como celda de partida utilizamos una región de Ge amorfo a 1800K y presión 0, creado por fusión y enfriamiento como se explicó en el apartado 3.5.1. En ella generaremos un 1% de vacantes distribuidas tanto de forma aleatoria como concentradas en un void. Si queremos inducir la recristalización de esta región es necesario añadir una capa de Ge cristalino, formando de este modo una interfaz amorfo/cristal. Para ello hemos seguido los siguientes pasos:

- En primer lugar añadimos en el eje X una capa de Ge cristalino de grosor una distancia de red ( $5,743 \text{ \AA}$  para que la presión sea nula a 1800K). A los átomos de la red cristalina les asignamos una masa prácticamente infinita ( $10^{20}$  amu), para evitar que vibren y se desordene la red.

- A continuación dejamos evolucionar la red durante 10ps (10000 pasos) para que ambas interfaces se adapten entre sí, manteniendo la temperatura del Ge amorfo a 1800K y la de la capa Ge cristalino a 0K.
- En el siguiente paso, calentamos la parte cristalina de nuestra red a 1800K, manteniendo dicha temperatura en toda la celda durante 10ps. Con ello conseguimos que toda la celda se equilibre a la misma temperatura.
- Por último modificamos la masa de los átomos de Ge cristalino asignándole su valor correcto, es decir a 72,64 amu. De esta forma conseguimos tener una red de Ge a 1800K, formada en su mayor parte por Ge amorfo con pocos defectos, y que posee una zona cristalina que iniciará la recristalización.

En la figura 6.1 se muestra la proyección superponiendo todo sobre el eje Z de la celda antes y después del cambio de la masa de los átomos de la capa de Ge cristalino. Al pasar a su valor correcto, dichos átomos sufren mayores vibraciones con lo que sus posiciones ya no se observan de forma nítida.



**Fig. 6.1:** Interfaz Ge amorfo y Ge cristalino. Imagen A, átomos de Ge cristalino con masa muy elevada. Imagen B, masas de átomos de Ge cristalino correcto.

## 6.2 Condiciones periódicas en las tres dimensiones

En primer lugar vamos a recristalizar la región de Ge amorfo considerando condiciones periódicas en todas las dimensiones. Esto implica que la recristalización ocurrirá desde dos frentes a lo largo del eje X, y que finalmente ambos frentes se encontrarán en el interior de la celda.

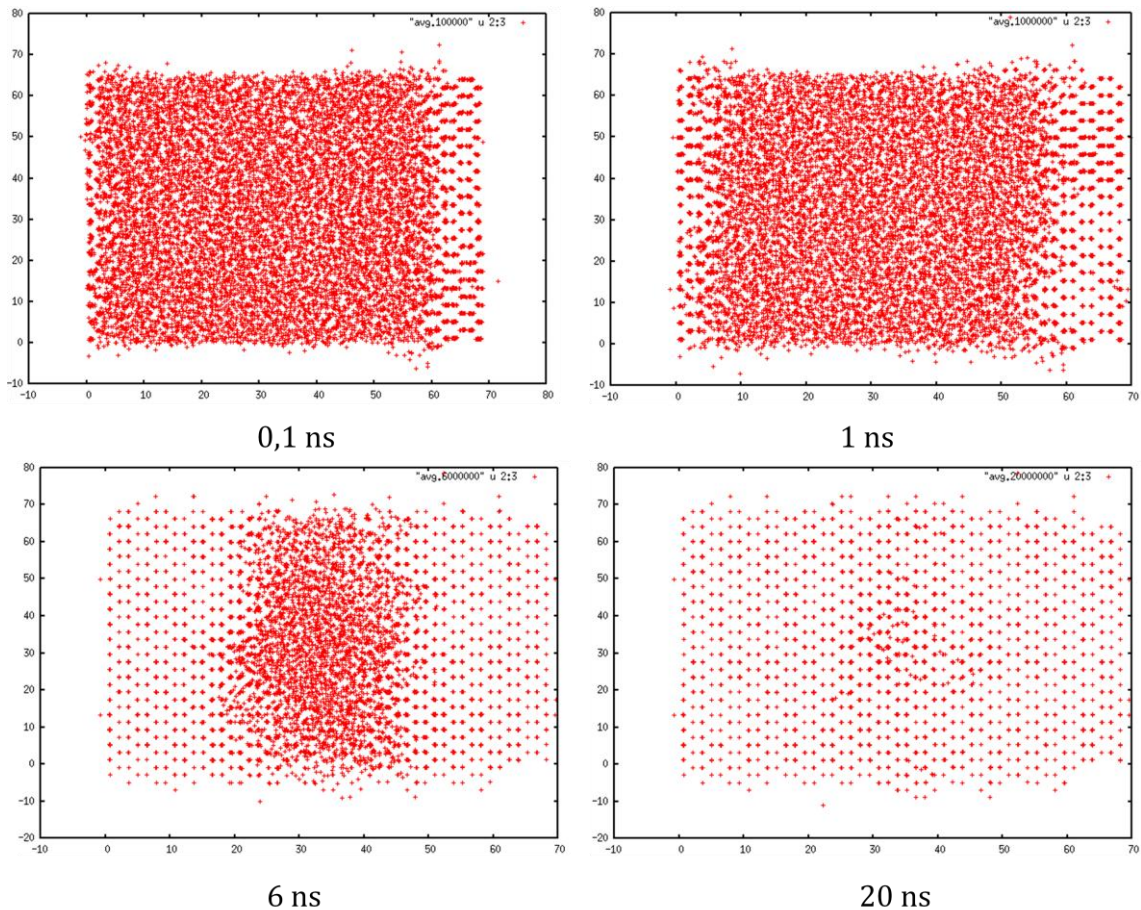
### 6.2.1 Vacantes distribuidas de forma aleatoria

En el primer caso que analizaremos hemos introducido un total de 112 vacantes distribuidas aleatoriamente en la región amorfa. Al ser vacantes aisladas y estar sometidas a una temperatura elevada las vacantes pueden difundir, y podrían llegar a formar pequeños clusters dentro de la región amorfa. En estas condiciones dejamos que la celda evolucione durante 20ns (20 millones de pasos) aplicando condiciones periódicas en todos los ejes del espacio como condiciones de contorno. El hecho de que exista una capa de Ge cristalino, hace que sirva de plantilla para que la región amorfa en contacto con ella



adquiera una estructura ordenada, haciendo que nuestra muestra recristalice. Debemos realizar un reescalado de la temperatura para que ésta se mantenga durante toda la simulación a 1800K.

Como se indicó anteriormente, al aplicar condiciones periódicas, hacemos que la recristalización se lleve a cabo desde dos frentes, uno desde cada extremo hacia el centro. En la figura 6.2 se puede observar el avance de las interfaces durante la recristalización.

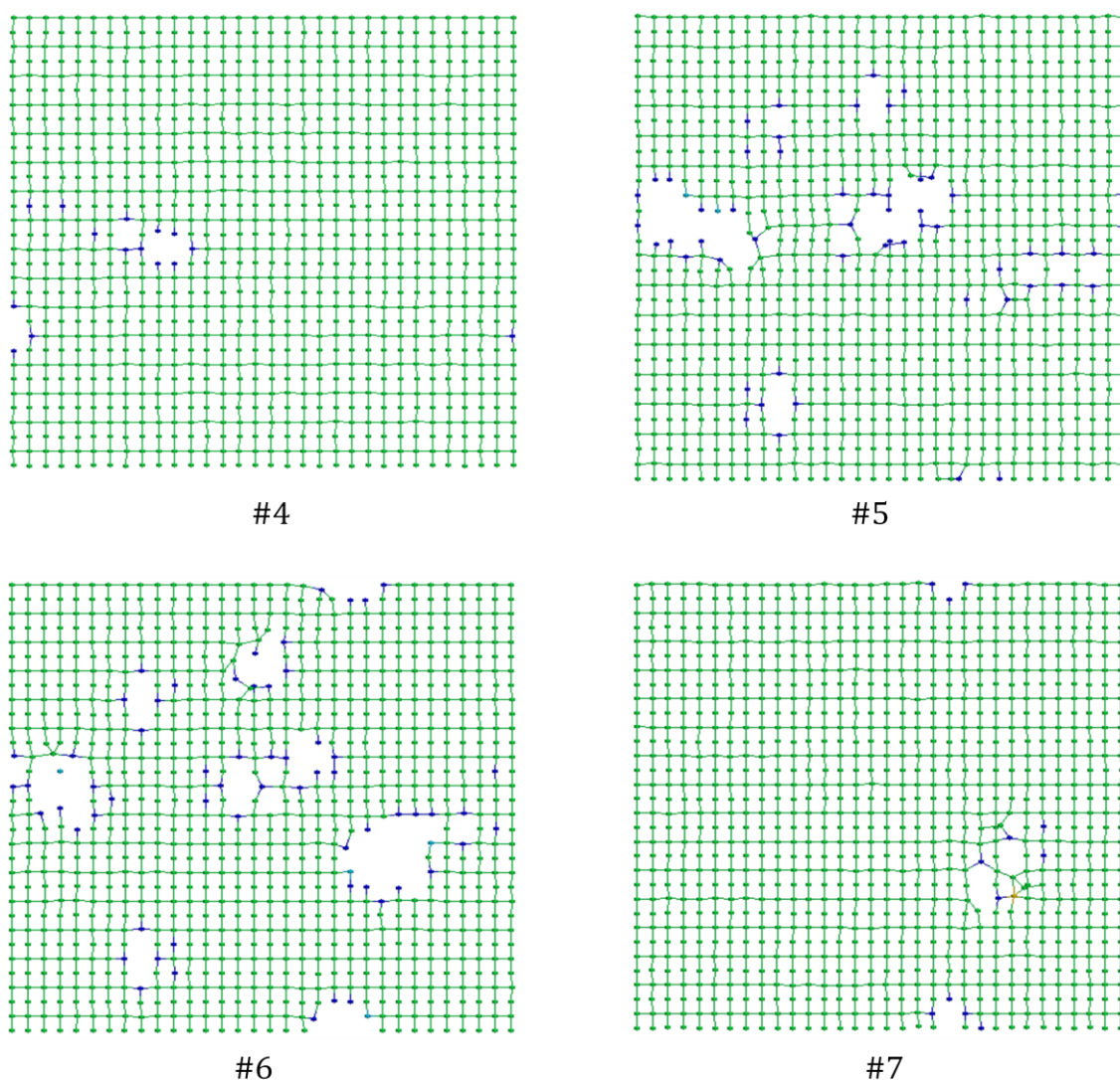


**Fig. 6.2:** Evolución de la interfaz amorfo-cristal a lo largo del proceso de recristalización.

En esta figura, algunos átomos aparecen fuera de la celda, debido a que se utilizan coordenadas tipo *unwrapped* en LAMMPS para todos los átomos. Al trabajar con promedios temporales, para calcular la posición de un átomo se realiza un promedio en un determinado número de pasos. Como estamos trabajando con un material amorfo sometido a una temperatura elevada, es frecuente que los átomos que estén cerca de las superficies, pueden salirse levemente de la celda entrando de nuevo por la superficie opuesta. Si realizásemos promedios temporales con coordenadas normales aplicando condiciones periódicas, la posición calculada de los átomos que se encuentran cercanos a las superficies sería errónea, situándose en el centro de la celda. Para evitar esto y calcular una posición correcta, utilizamos las coordenadas denominadas *unwrapped* en LAMMPS, así, lo que se ve en las imágenes son los átomos cercanos a las superficies de la celda que en ese instante de tiempo se sitúan fuera de la celda debido a su vibración. Hay que insistir

en que durante la simulación se aplican correctamente las condiciones periódicas, por lo que utilizar estas coordenadas no afecta a los resultados de la simulación.

Como se puede apreciar en la figura 6.2, las interfaces, aunque inicialmente son planas, presentan más adelante un aspecto algo más ondulado, por lo que el avance de la red cristalina no es del todo uniforme. Ambas interfaces siguen avanzando dejando tras de sí una red cristalina perfecta, en la que no hay vacantes aisladas ni voids. Sin embargo la región amorfa presenta un déficit de átomos, por lo que al finalizar la simulación (tras 20ns), ese déficit de material se refleja en la aparición de clusters de vacantes en el lugar donde se encuentren las dos interfaces, es decir, aproximadamente en el centro de celda. Las vacantes que inicialmente se encontraban dispersas en la región amorfa han sido arrastradas por las interfaces, dando lugar finalmente a clusters de vacantes o pequeños voids. En la figura 6.3 se muestran varias rodajas, cada una con una anchura de una distancia de red, obtenidas cortando transversalmente la celda a lo largo del eje X.



**Fig. 6.3:** Rodajas de la 4 a la 7 donde se aprecian los clusters de vacantes formados tras el proceso de recristalización.

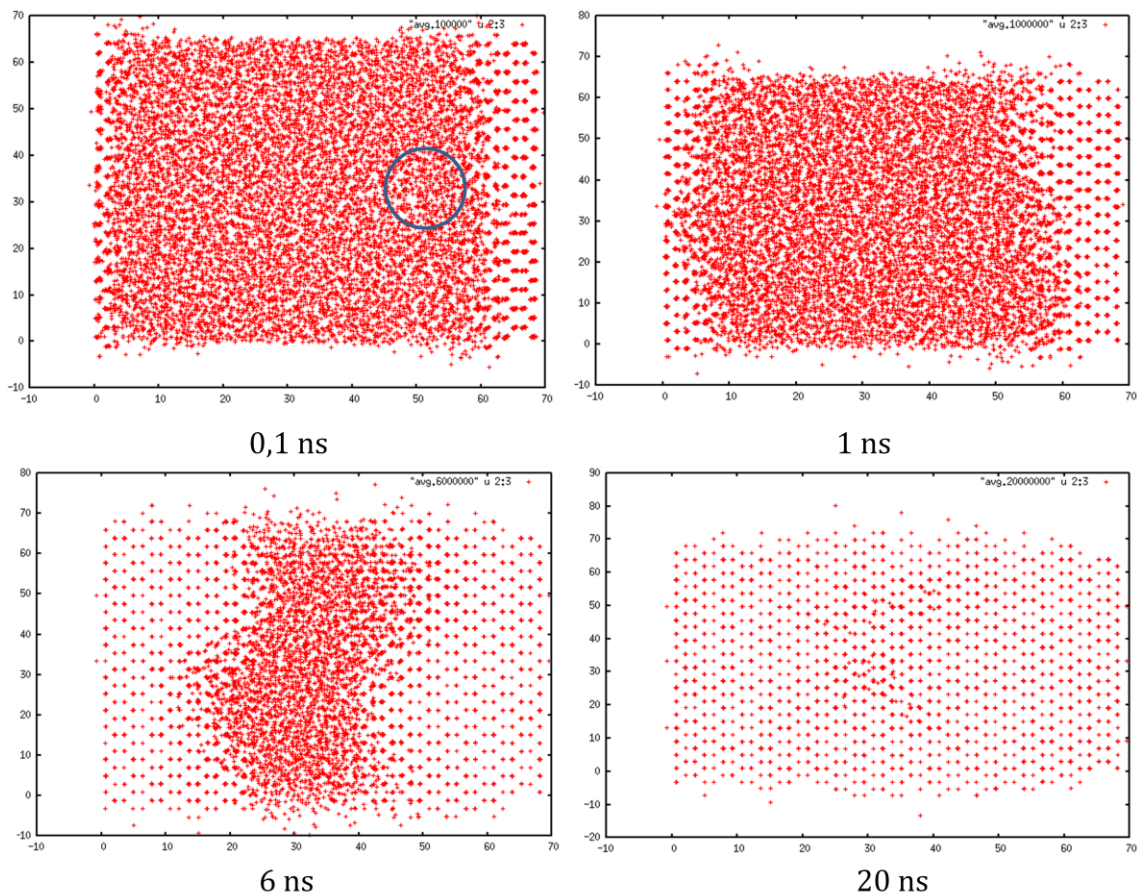


### 6.2.2 Vacantes formando un void

La acumulación de vacantes dentro de una capa de Ge amorfo puede dar lugar a la aparición y crecimiento de voids. Los voids son ya defectos que pueden incluir a muchas vacantes y llegar a alcanzar un tamaño apreciable. En este apartado pretendemos averiguar si tras el paso de la interfaz amorfo/cristal el void permanece inalterado y sigue existiendo en el cristal.

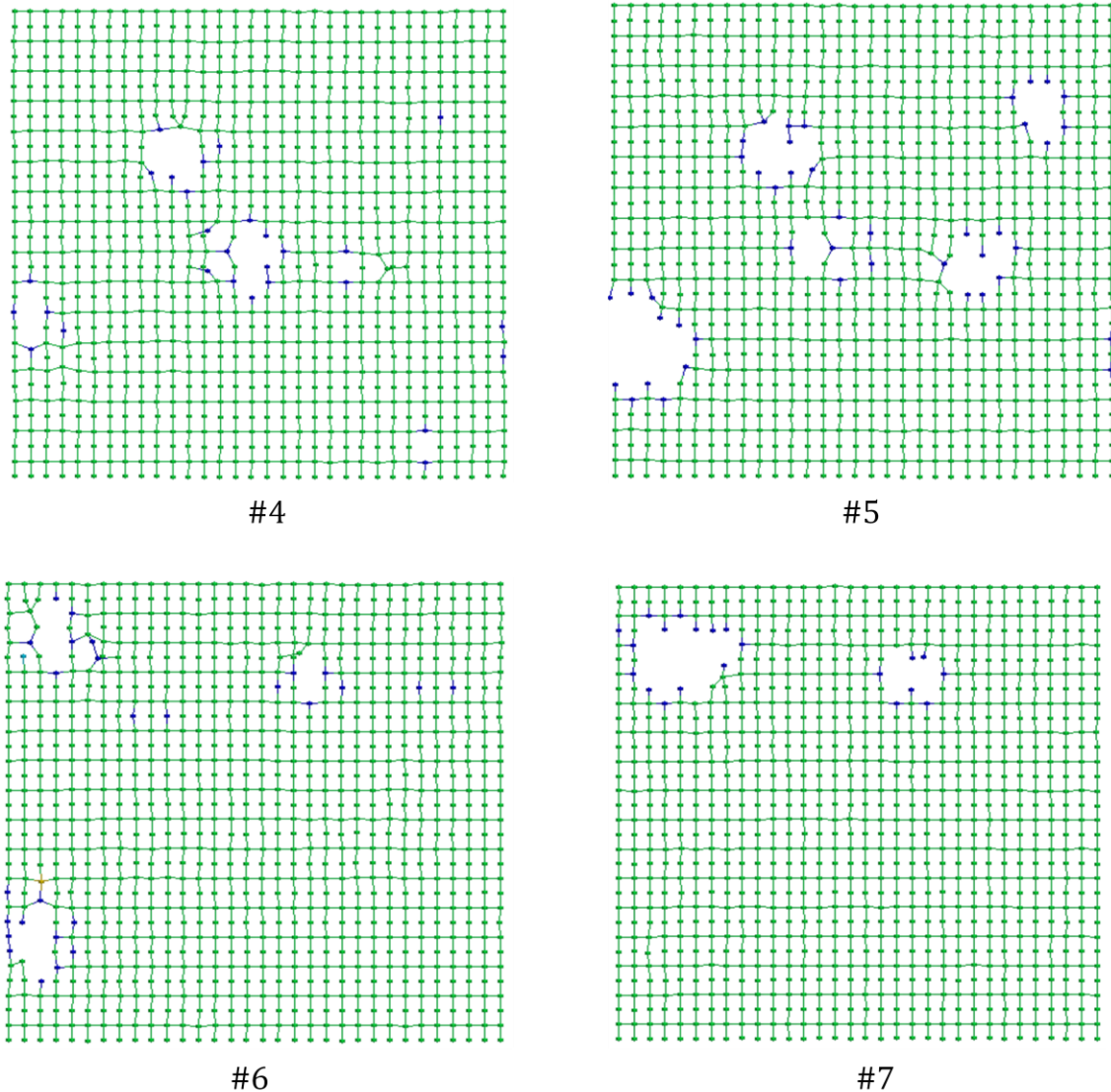
En este caso introducimos un 1% de vacantes formando un único void esférico en la red de Ge, en una posición cercana a la interfaz amorfo/cristal inicial. Dejamos que el sistema evolucione durante 20ns aplicando condiciones periódicas en todos los ejes del espacio como condiciones de contorno, y manteniendo la temperatura a 1800K mediante un reescalado de la temperatura.

El proceso de recristalización es análogo al caso anterior y se lleva a cabo desde dos frentes. En la figura 6.4 se muestra el avance de la interfaz en varios instantes. Como se observa la red cristalina no presenta defectos de gran tamaño, ni muestra la presencia de un void. De hecho la esfera de vacantes desaparece dentro de la región amorfa antes de que llegue a esa zona la interfaz amorfo/cristal.



**Fig. 6.4:** Evolución de la interfaz amorfo-cristal a lo largo del proceso de recristalización donde se señala la posición inicial del void.

Si dividimos la celda en rodajas a lo largo del eje X, la esfera se encontraría inicialmente en las rodajas 7, 8 y 9. Tras la recristalización encontramos vacantes en la región donde se juntan ambas interfaces, es decir en las rodajas 4, 5, 6 y 7, como se aprecia en la figura 6.5.



**Fig. 6.5:** Situación final de las vacantes formadas tras el proceso de recristalización.

La principal conclusión es que un void como el estudiado (radio de unos  $8,5\text{\AA}$ ) no afecta a la recristalización, y no sobrevive al paso de la interfaz, sino que desaparece incluso antes de que llegue la interfaz amorfo/cristal. Las vacantes existentes en el amorfo son arrastradas por la interfaz y acaban acumulándose allí donde termina la recristalización. Es posible que sea necesario que se formen voids de mayores tamaños o estructuras macroscópicas como los *honeycombs* para inhibir el proceso de recristalización.

### 6.3 Superficie libre en el eje X

En una oblea de Ge la superficie se comporta como una superficie libre, inyectando defectos puntuales y actuando como sumidero donde desaparecen estos defectos. Vamos a estudiar en este apartado un caso más real, en el que dejamos superficies libres a lo largo del eje X. De esta forma las vacantes presentes en Ge amorfo pueden ser arrastradas hasta la superficie durante la recristalización.

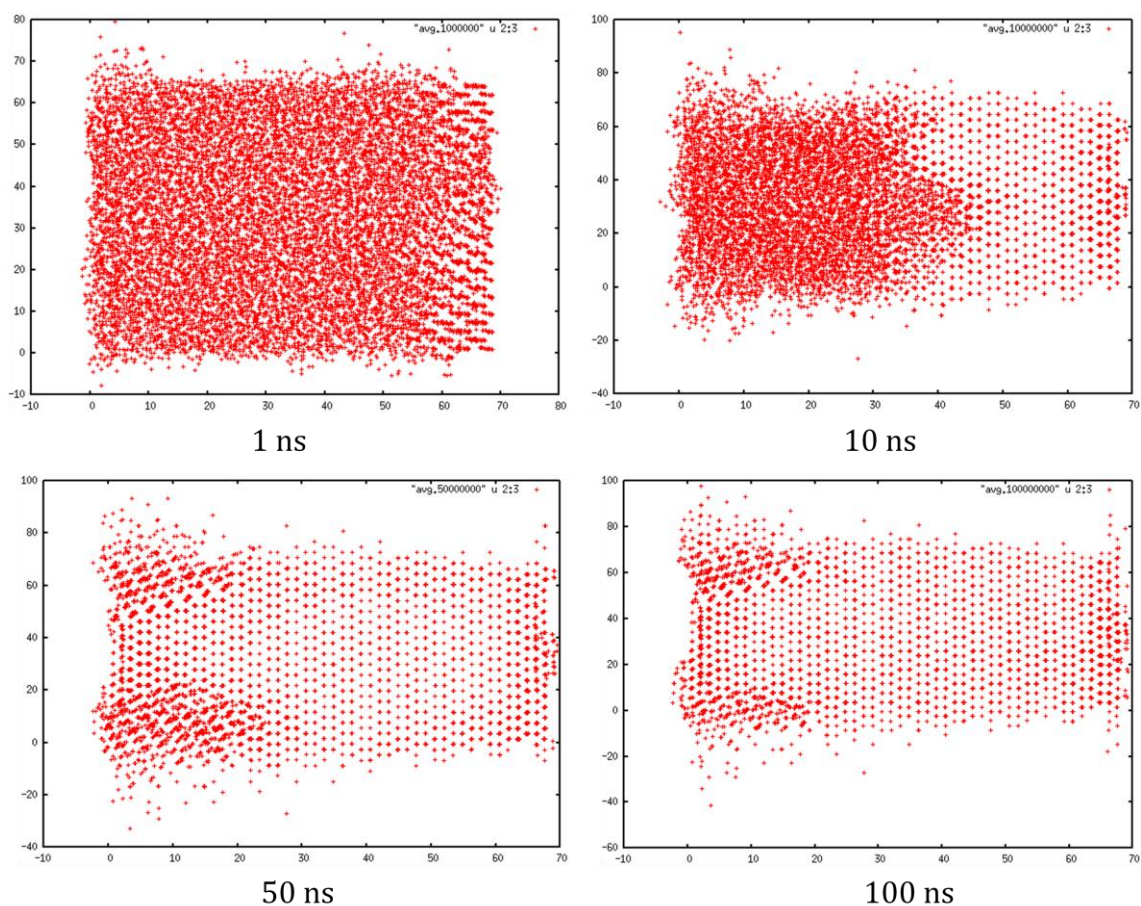
#### 6.3.1 Vacantes distribuidas de forma aleatoria

La celda de simulación contendrá 112 vacantes distribuidas de forma aleatoria dentro de la región amorfa. A diferencia de los casos estudiados anteriormente, aplicaremos como condiciones de contorno a los ejes Y y Z condiciones periódicas, mientras que las superficies a lo largo del eje X se dejarán libres. Realizaremos un reescalado de velocidades para fijar una temperatura constante de 1800K y consideraremos un tiempo de simulación de 100ns (100 millones de pasos).

Las posiciones de las partículas de la red se calculan por medio de promedios temporales aplicando coordenadas *unwrapped* pero en este caso solo en los ejes Y y Z. Al no existir condiciones periódicas en el eje X la recristalización se realizará por medio de solo una interfaz.

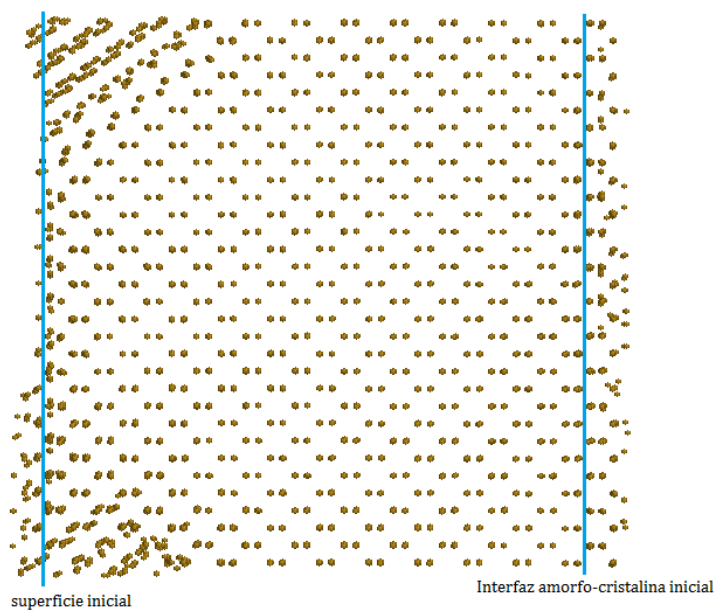
En la figura 6.6 podemos ver el avance de la interfaz durante la simulación. La interfaz no es plana sino que pronto se aprecian grandes ondulaciones, mucho más marcadas que en el caso de existir condiciones periódicas en los 3 ejes. La recristalización avanza prioritariamente por la zona central de la celda llegando a la superficie. Aparentemente las esquinas tardan más en recristalizar y cuando lo hacen presentan una orientación distinta al resto de la celda.

Los defectos que aparecen en las esquinas de la celda recuerdan a los observados en la recristalización de dispositivos en 3 dimensiones denominados FinFET [31]. En ese caso la recristalización tenía lugar en el interior del dispositivo y se ralentizaba en las superficies. Como consecuencia se formaban poli-cristales pues en esas regiones la recristalización seguía otras orientaciones. Algo similar puede estar ocurriendo aquí, provocado en este caso por la posible acumulación de vacantes. La presencia de un gran número de vacantes en algunas zonas puede ralentizar el avance de la interfaz dando lugar a la aparición de este tipo de defectos y la formación de poli-cristal.



**Fig. 6.6:** Proceso de recristalización aplicando superficie libre en el eje X con vacantes dispersas.

En la figura 6.7 se aprecia con más detalle el aspecto de la celda de simulación tras la recristalización. En ella se han indicado la posición inicial de la interfaz amorfo-cristalina así como la de la superficie. Hay que destacar que posiblemente debido a la presencia de estos defectos la superficie es bastante rugosa.



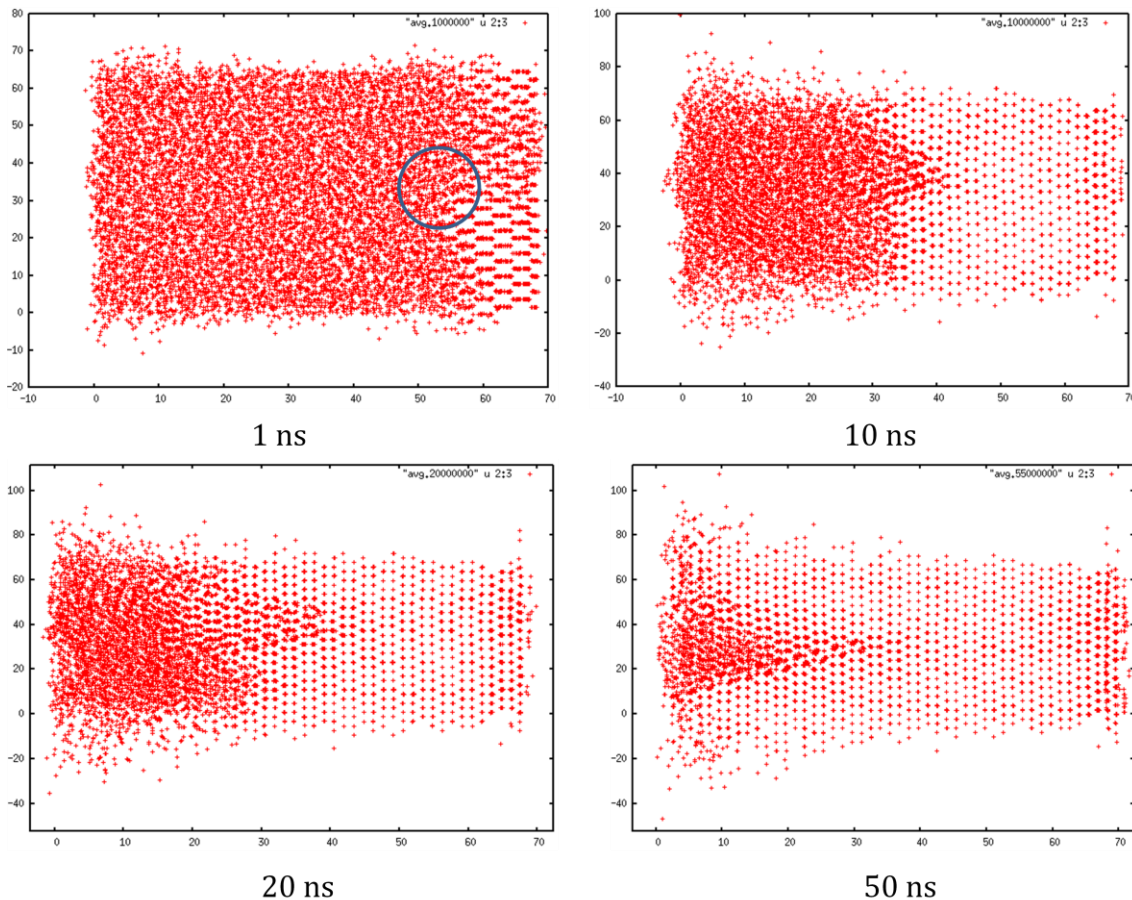
**Fig. 6.7:** Estado de la celda tras la recristalización con vacantes dispersas.



### 6.3.2 Vacantes formando un void

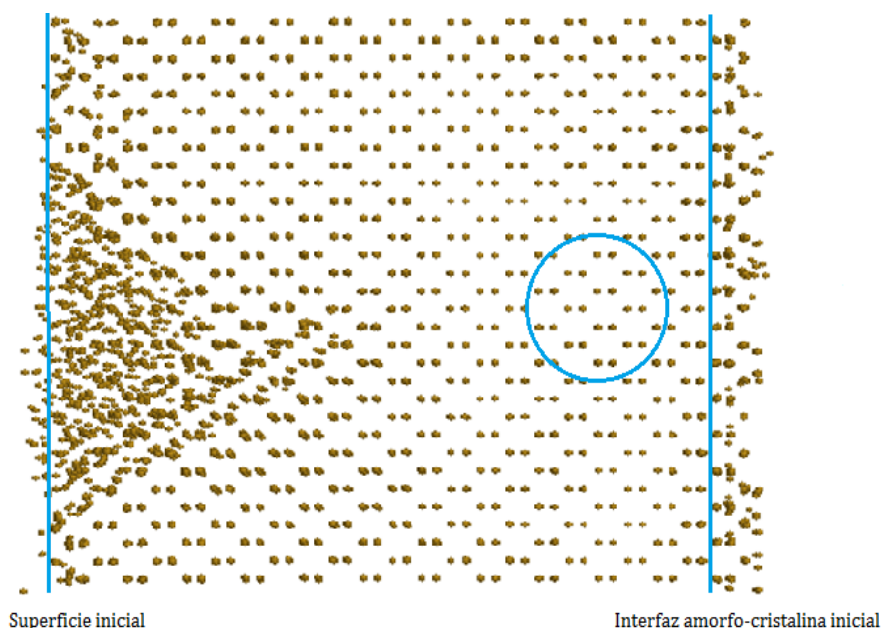
Por último vamos a estudiar la recristalización con una superficie libre cuando la red amorfa posee un 1% de vacantes concentradas en un único void. En el tiempo total simulado de 50ns (50 millones de pasos) tuvo lugar la recristalización de la mayor parte de la celda, pero este proceso no se completó del todo.

Como se aprecia en la figura 6.8, la recristalización avanza más lentamente por la zona central de la celda, debido posiblemente a la presencia del void. En las partes más exteriores la red cristalina ha alcanzado ya la superficie, mientras que en la región interior todavía se observan zonas amorfas, y se aprecia la formación de defectos.



**Fig. 6.8:** Proceso de recristalización aplicando superficie libre en el eje X con vacantes concentradas señalando su posición inicial.

En la figura 6.9 se muestra el estado final de la celda y se indican la posición inicial de la interfaz, la superficie y el void. De nuevo observamos la formación de defectos con características similares a los presentes en FinFETs. En este caso la presencia del void puede haber ralentizado la recristalización y provocar la aparición de interfaces amorfo/cristal con otras orientaciones y velocidades de avance. Es previsible que si continuara la simulación se apreciaran claramente los defectos observados en el apartado anterior, y que estos dieran lugar a más rugosidad en la superficie.



**Fig. 6.9:** Situaciones inicial y final tras recristalización con vacantes concentradas.

## 6.4 Conclusiones

Antes de la formación y crecimiento de *honeycombs*, la región amorfa presentará una alta concentración de vacantes, algunas de las cuales pueden haberse agrupado formando clusters. En este capítulo hemos estudiado que ocurriría si en esta fase anterior a la formación de *honeycombs* se induce la recristalización. Se ha analizado la recristalización de regiones amorfas con una alta concentración de vacantes, distribuidas de forma aleatoria o concentradas formando un void, bajo distintas condiciones de contorno. Con el objetivo de reducir el número de defectos de coordinación en el amorfo, hemos propuesto un método para crear una celda de simulación formada por una región amorfa, formada por fusión y enfriamiento, y una pequeña región cristalina.

Con condiciones de contorno periódicas en todas las dimensiones, la recristalización ocurre en dos frentes y da lugar a la aparición de clusters de vacantes en la posición donde ambas interfaces confluyen. Salvo en esta región la red cristalina no presenta defectos, por lo que el paso de la interfaz es capaz de arrastrar las vacantes, incluso cuando forman parte de un void.

Hemos simulado también un escenario más cercano a la realidad dejando las superficies del eje X como superficies libres. En estas condiciones solo existe un frente de recristalización. Tanto si las vacantes se distribuyen de forma aleatoria o en un void se observan regiones de la celda de simulación donde la recristalización avanza más lentamente. Posiblemente sea causado por la presencia de un número notable de vacantes que ralentiza el proceso de recristalización. Como consecuencia en algunas zonas la recristalización sigue otras orientaciones, apareciendo grandes defectos como los observados en la recristalización de FinFETs. La presencia de estos defectos da lugar a bastante rugosidad en la superficie.

# Capítulo 7

---

## Conclusiones y trabajo futuro





## 7 Conclusiones y trabajo futuro

La motivación de este trabajo ha sido el estudio de los *honeycombs* de Ge, analizando algunos de los procesos físicos que pueden influir en la formación de estas nanoestructuras. Entre estos procesos destacan la formación, difusión y estabilidad de las vacantes y clusters de vacantes dentro de regiones amorfas de Ge.

Nuestros resultados indican que la difusión de las vacantes es limitada (solo alcanzan posiciones cercanas (segundos vecinos)) y ocurre fundamentalmente si están sometidas a compresión; en la mayoría de los casos la red rápidamente se acomoda para absorber las vacantes haciendo desaparecer los defectos de coordinación asociados. La existencia de una presión hidrostática negativa (tensión) favorece la aparición de pequeños clusters de vacantes. El desplazamiento cuadrático medio en estas condiciones es inferior al observado sin presión o presión positiva, con lo que la existencia de clusters de vacantes puede deberse en gran medida al aumento del volumen asociado a las vacantes.

Estos datos subrayan el importante papel que la presión local juega sobre la formación y estabilidad de vacantes y grupos de vacantes. Sin embargo sería necesario hacer un estudio más sistemático y con mejor estadística para confirmar estos resultados. Hay que indicar también que los resultados obtenidos dependen de la exactitud del potencial utilizado para describir los procesos físicos que influyen en este fenómeno.

En las siguientes páginas explicaremos con más detalle las principales conclusiones que se pueden extraer de este estudio e indicaremos posibles líneas de trabajo futuras.

### 7.1 Conclusiones

Hemos estudiado dos métodos distintos para crear celdas de Ge amorfo en dinámica molecular. En primer lugar hemos definido los parámetros necesarios para crear pares IV en Ge y lo hemos caracterizado a través de un ángulo de  $63,46^\circ$ , algo inferior al de los pares IV en Si ( $63,9^\circ$ ). La energía de formación del par IV en Ge aumenta con la presión, lo que implica que es más fácil desordenar la red bajo presiones negativas. La red amorfa formada mediante la acumulación de pares IV presenta un gran número de defectos de coordinación. Aunque este método se ha utilizado con éxito para diversos estudios, lo descartamos para nuestro trabajo, pues para poder identificar y estudiar vacantes en amorfo es fundamental reducir al mínimo el número de defectos de coordinación.

Las regiones amorfas que hemos empleado han sido generadas mediante la fusión de Ge cristalino y su posterior enfriamiento. Nuestros resultados indican que cuanto más lento sea el enfriamiento mejores características presentará la red amorfa. Se han analizado varios parámetros del amorfo, como la energía cohesiva, el número de coordinación media y la función de distribución radial ( $g(r)$ ), obteniendo valores similares a los resultados experimentales y teóricos presentes en la bibliografía.

El comportamiento de los átomos y defectos puntuales como las vacantes puede verse afectado en gran medida por la presión local a la que se ven sometidos. Basados en el tensor de stress proporcionado por LAMMPS, hemos definido métodos para determinar la presión local de los átomos, tanto la hidrostática como la de cizalladura. En ausencia de

presión externa los átomos se ven sometidos a presiones elevadas de varios GPa. El poder determinar la presión a nivel atómico nos será de gran utilidad para analizar la influencia de este parámetro en la formación y difusión de las vacantes.

Para identificar vacantes dentro del amorfo hemos utilizado los defectos de coordinación asociados, es decir la aparición de cuatro átomos con coordinación 3. Debe utilizarse una distancia de corte de segundos vecinos para formar un único grupo con estos cuatro átomos. Sin embargo esto da lugar a la formación de grupos con un gran número de defectos de coordinación lo que hace imposible hacer un seguimiento de una vacante. Nuestra conclusión es que se necesita imponer criterios de agrupación más restrictivos para poder identificar inequívocamente vacantes en una región amorfa. Sin embargo, el seguimiento de los defectos de coordinación sí permite analizar la evolución de vacantes concretas, si se conocen cuáles son sus vecinos.

Hemos obtenido una energía de formación de la vacante en Ge amorfo de aproximadamente 3 eV, similar a la del cristal (2,9eV). La energía de formación apenas varía con la presión hidrostática local, pero se reduce cuanto mayor es la presión de cizalladura. La presión hidrostática local sí tiene un efecto importante en el volumen asociado a la vacante. Aunque hemos analizado pocas vacantes, nuestros datos indican un volumen mucho mayor de la vacante cuando esa zona se ve sometida a tensión (presión negativa).

La movilidad de las vacantes es parte fundamental de alguna de las hipótesis sobre la formación y crecimiento de los *honeycombs*. Sin embargo nuestros datos indican una difusión limitada de las vacantes, y muy dependiente de la presión local. Bajo compresión hemos observado que la vacante es capaz de difundir hasta posiciones de segundos vecinos antes de desaparecer. En la mayoría de los casos la red amorfa se reestructura para absorber la vacante y recuperar la coordinación cuatro. En algunas ocasiones simplemente se reordenan los primeros vecinos, mientras en otras existe movimiento de primeros y segundos vecinos. Al final tanto primeros como segundos vecinos recuperan la coordinación cuatro y no existen átomos con coordinación tres que indiquen que la vacante ha difundido.

Hemos observado que una presión hidrostática externa negativa incrementa el volumen de los clusters de vacantes y voids existentes dentro de una región amorfa. El desplazamiento cuadrático medio bajo presiones negativas es claramente inferior a los casos donde no existe presión o esta es positiva, lo que descarta un papel predominante de la difusión. Al igual que ocurriría con el volumen de una vacante aislada, una presión negativa podría estabilizar e incluso aumentar el volumen total de grupos de vacantes.

Por último se ha estudiado la recristalización de regiones amorfas con altas concentraciones de vacantes, para tener una idea cualitativa de la estabilidad de estos defectos frente al avance de la interfaz. En todos los casos estudiados las vacantes son arrastradas por la interfaz quedando una red cristalina sin vacantes o voids. Cuando la celda presenta una superficie libre, la recristalización es más lenta en algunas zonas, posiblemente debido a la presencia de un gran número de vacantes. Como resultado la red crece en distintas orientaciones dando lugar a la formación de defectos y poli-cristal.

## 7.2 Trabajo futuro

El principal objetivo de este estudio ha sido la definición de métodos y procedimientos, y el estudio de procesos físicas relevantes para la formación de los *honeycombs* en Ge. La principal limitación es que se ha utilizado poca estadística para extraer los resultados. Por lo tanto la continuación natural a este trabajo sería ampliar los casos y las situaciones estudiadas, y validar los resultados utilizando un mayor número de datos.

A continuación se indican algunas líneas de trabajo futuro:

- Definir un criterio más restrictivo para identificar vacantes en amorfo, pues la agrupación a segundos vecinos de átomos con coordinación 3 no es suficiente.
- Analizar la presión local a la que se ven sometidos los átomos que rodean un void y determinar si el resto de la red se ve sometida a compresión por la presencia de voids.
- Identificar las condiciones de presión experimentales a las que se ve sometida la red durante la formación de *honeycombs* y reproducir esas condiciones en las simulaciones. Es posible que exista compresión biaxial en la muestra en el plano perpendicular a la implantación y que la red deba expandirse a lo largo del otro eje.
- Analizar el papel de los intersticiales dentro de Ge amorfo (energía de formación, difusión, etc).
- Simular el impacto de un ion sobre una capa de Ge amorfo y hacer un seguimiento de la presión local a la que se ven sometidos los átomos dentro de la cascada.
- Validar los principales resultados utilizando otros potenciales, como por ejemplo Stillinger-Weber.



# Capítulo 8

---

## Bibliografía



## 8 Bibliografía

- [1] N. G. Rudawski *et al.*: “*Nanostructured germanium prepared via ion beam modification*”, *Journal of Materials Research*, 28, 13, 1633 (2013).
- [2] A.S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, and W. Van Schalkwijk: “*Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices*”, *Nat. Mater.* 4, 366–377 (2005).
- [3] B.L. Darby *et al.*: “*Insights for void formation in ion-implanted Ge*”, *Thin Solid Films* 519 (2011) 5962–5965.
- [4] B. Stritzker *et al.*: “*Self-ion-induced swelling of germanium*”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 175-177 (2001) 193-196.
- [5] L. Romano *et al.*: “*Nanoporosity induced by ion implantation in deposited amorphous Ge thin films*”, *Journal of Applied Physics* 111, 113515 (2012).
- [6] R. Kögler *et al.*: “*Excess vacancies in high energy ion implanted SiGe*”, *Journal of Applied Physics* 101, 033508 (2007).
- [7] L. A. Marqués Cuesta, *Simulación de procesos en silicio mediante dinámica molecular*. Trabajo de Licenciatura, Universidad de Valladolid.
- [8] D.W Heerman: *Computer simulation methods in theoretical physics* (Springer-Verlag, Berlín 1989).
- [9] L.D. Landau, E.M: Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon Press, Oxford, 1980) Vol. 5, p. 42.
- [10] L. Verlet, *Physical Review B*, 159 (1967) 98.
- [11] L. A. Marqués Cuesta, *Simulación del Sputtering y de la cristalización producidos por bombardeo iónico en silicio*. Tesis doctoral, Universidad de Valladolid.
- [12] F. H. Stillinger and T. A. Weber “*Computer simulation of local order in condensed phases of silicon*”, *Physical Review B*, 31, 8, 5262 (1985).
- [13] J. Tersoff “*Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems*”, *Physical Review B*, 39, 8, 5566 (1989).
- [14] K. Ding and H. C. Andersen, *Physical Review B*, 34, 6987 (1986).
- [15] K. Nordlund, M. Ghaly, R. S. Averback, M.-J. Caturla, T. Diaz de la Rubia, and J. Tarus, *Physical Review B* ,57, 7556 (1998).
- [16] J. Tersoff: “*New empirical model for the structural properties of silicon*” *Physical Review Letters*, 56, 6, 632-635 (1986).
- [17] J. Tersoff: “*New empirical approach for the structure and energy of covalent systems*” *Physical Review B*, 37, 12, 6991-7000 (1988).

- [18] J. Tersoff: “*Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties*” Physical Review B, 38,14, 9902-9905 (1988).
- [19] L. A. Marqués *et al.*: “*Molecular dynamics study of the configurational and energetic properties of the silicon self- interstitial*”, Physical Review B, 71 85204 (2005).
- [20] P. López *et al.*: “*Molecular dynamics simulations of damage production by thermal spikes in Ge*”, Journal of Applied Physics, 111, 033519 (2012).
- [21] J. K. Bording, “*Molecular-dynamics simulation of Ge rapidly cooled from molten state into the amorphous state*” Physical Review B 62, 11, 7103-7109 (2000).
- [22] M. Posselt: “*Atomistic simulation of amorphous germanium and its solid phase epitaxial recrystallization*” Physical Review B 80, 45202 (2009).
- [23] E.H. Kim *et al.*: “*Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*” 32 (2008) 34-42.
- [24] Charles Kittel. Introducción a la física en estado sólido. 3ª edición. Ed. Reverté S.A.
- [25] L. A. Marqués *et al.*: “*Stability of defects in crystalline silicon and their role in amorphization*”, Physical Review B, 64 045214 (2001).
- [26] <http://www.continuummechanics.org/cm/stress.html>
- [27] M. J. Demkowicz: “*Liquidlike atomic environments act as plasticity carriers in amorphous silicon*” Physical Review B 72, 245205 (2005).
- [28] <http://www.rockmechs.com/stress-strain/stress/deviatoric-stress-and-invariants/>
- [29] Jean-Francois Joly *et al.*: “*Contribution of vacancies to relaxation in amorphous materials: A kinetic activation-relaxation technique study*” Physical Review B 87, 144204 (2013).
- [30] J. R. Weber *et al.*: “*Dangling bonds and vacancies in germanium*” Physical Review B 87, 35203 (2013).
- [31] L. A. Marques *et al.*: “*Molecular dynamics simulation of the regrowth of nanometric multigate Si devices*”, Journal of Applied Physics, 111, 034302 (2012).