



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**SIMULACIÓN POR DINÁMICA
MOLECULAR DE DEFECTOS
EN LA SUPERFICIE Si (001):
COMPARACIÓN CON
EXPERIMENTOS STM**

Edgar Alejandro Bea

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
"Prof. Jorge A. Sabato"

**Simulación por Dinámica Molecular de Defectos en la
Superficie Si(001): Comparación con experimentos STM**

por Lic. Edgar A. Bea

Director

Dra. Mariana Weissmann

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA CENTRO DE INFORMACION C A C

Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales

República Argentina

2003

*En Memoria de
mi Hermano Fabio Augusto*

*Desde mis ojos que miran,
desde mis manos que tocan,
desde mi lengua y mi boca,
doy fé de vida.*

*De vida por todas partes,
de vida por donde quieras,
de cualquier modo y manera,
a pesar de los pesares.*

J. M. Serrat

Resumen

Las superficies e interfaces de materiales semiconductores juegan un papel muy importante en la tecnología microelectrónica. En particular, la superficie de silicio (001) motiva por sus aplicaciones un gran interés. La producción de cristales de Si de alta calidad es un desafío tecnológico que involucra procesos de crecimiento homoepitaxial en las superficies de Si. Los defectos en la superficie, vacancias y escalones, influyen de manera crítica en el crecimiento a bajas temperaturas, en consecuencia resulta importante estudiar como afectan la formación de estructuras epitaxiales.

La distribución de la densidad electrónica sobre la superficie resuelta en energía refleja ciertas características de la superficie. Los experimentos de microscopía (STM) y espectroscopia (STS) de transmisión túnel son capaces de resolver espacialmente y energéticamente los estados electrónicos de la superficie, sensando localmente la interacción con una punta, dando información directa de la estructura electrónica local. Las imágenes que se obtienen para la superficie Si(001) reflejan detalles “no topográficos” de la superficie, haciendo más difícil la interpretación en términos de su relación con la estructura geométrica que en los metales.

En este trabajo estudiamos las propiedades electrónicas y estructurales de la superficie Si(001) y empleamos la teoría clásica de Bardeen para describir el fenómeno de transmisión túnel de electrones. La relajación y difusión de defectos en la superficie se estudió mediante simulación por dinámica molecular tight binding (TBMD). Calculamos la energía de formación de vacancias y escalones, y mostramos las imágenes generadas para modelar los resultados experimentales de STM.

Índice

1. Introducción	1
2. Superficie de Silicio (001)	5
2.1. Descripción de la superficie perfecta	5
2.2. Defectos superficiales	10
2.2.1. Vacancias	11
2.2.2. Escalones	12
3. Microscopía de Efecto Túnel: Correlación entre la estructura atómica y la estructura electrónica	17
3.1. Introducción	18
3.2. Principios básicos	19
3.3. Teoría básica del STM	21
3.3.1. La aproximación de Bardeen	22
3.3.2. El modelo de Tersoff-Hamann	23
3.3.3. Una extensión del modelo T-H	26
3.4. Imagen de densidad electrónica constante	26
3.5. Estudio de la superficie semiconductora y dependencia con el voltaje	27
3.6. Cálculo de imágenes STM	28

3.6.1.	Modelo STM con Tight Binding	28
3.6.2.	Modelo STM con LAPW	30
4.	Método de estudio	35
4.1.	Introducción	35
4.2.	El Hamiltoniano Tight Binding	37
4.2.1.	Modelo tight binding transferible	39
4.3.	Dinámica Molecular	40
4.3.1.	Introducción	40
4.3.2.	Simulación de la superficie experimental	41
4.3.3.	Optimización de estructuras	43
4.3.4.	Vínculo sobre un dímero	44
4.4.	Cálculo de la energía de superficie	44
4.4.1.	Convergencia de la energía de superficie	45
4.4.2.	Cálculo de la energía de formación de defectos	46
5.	Resultados	49
5.1.	Geometría de las superceldas	49
5.2.	Propiedades de la superficie	50
5.2.1.	Densidad de estados	50
5.2.2.	Cálculo de la energía de superficie	57
5.2.3.	Evidencia experimental de la existencia de dímeros asimétricos	60
5.2.4.	Imágenes TB-STM y LAPW-STM de un dímero asimétrico	63
5.3.	Defectos en la superficie	68
5.3.1.	Energía de formación de vacancias y escalones	68

5.3.2.	Superficie con una vacancia de dímero	71
5.3.2.1.	Resumen de los resultados experimentales . . .	71
5.3.2.2.	Imágenes calculadas por TB-STM	73
5.3.3.	Superficie con un escalón tipo A	78
5.3.3.1.	Resumen de las evidencias experimentales . . .	78
5.3.3.2.	Imágenes calculadas por TB-STM	81
5.3.4.	Superficie con un escalón tipo B	82
5.3.4.1.	Resumen de la evidencia experimental	82
5.3.4.2.	Imágenes calculadas por TB-STM	88
6.	Conclusiones	101
A.	Parámetros del modelo tight binding para el Silicio	107

Capítulo 1

Introducción

Los materiales semiconductores han sido objeto de intensos estudios debido a sus interesantes propiedades electrónicas y ópticas. En particular, las superficies e interfaces de semiconductores juegan un papel muy importante en la tecnología microelectrónica. Esta tecnología requiere cristales semiconductores de dimensiones microscópicas y de alta calidad, por lo cual es cada vez más importante el estudio de las propiedades de las superficies a escala atómica. En particular, las superficies de silicio son consideradas como sistemas representativos para el estudio de los fenómenos de superficie, siendo muy utilizadas como sustrato para crecer capas delgadas de otros materiales.

La superficie de silicio (001) es una de las superficies sólidas más importantes y por sus aplicaciones tecnológicas motiva un gran interés en ciencia básica. Esta superficie ha sido estudiada en numerosos trabajos teóricos y experimentales [1], lo cual ha dado lugar a grandes avances de la física de semiconductores y de sus aplicaciones. Uno de los aspectos importantes tiene que ver con los procesos atomísticos elementales involucrados en el crecimiento homoepitaxial de capas delgadas de Si para la producción de cristales de Si de alta calidad. Es importante entender que factores influyen en la formación de estructuras epitaxiales, y a continuación analizaremos algunos de ellos.

La difusión de pequeñas especies atómicas de Si adsorbidas sobre la superficie, tales como ad-átomos o ad-dímeros, es esencial e imprescindible para el

crecimiento de las capas de Si. En esta superficie existe una muy fuerte tendencia a la formación de dímeros. Esto quiere decir que los ad-dímeros son mucho más estables que los ad-átomos [2-4] y juegan un rol importante en las etapas iniciales del crecimiento epitaxial. La difusión de los ad-dímeros es altamente anisotrópica, mostrando una mayor difusividad a lo largo de las cadenas de dímeros, principalmente por arriba de los dímeros y más lentamente por los canales entre las filas [2,3]. Por lo tanto los ad-dímeros están altamente confinados a moverse en una dimensión entre defectos puntuales y bordes de escalón. La calidad del proceso de crecimiento epitaxial depende del campo de difusión accesible a los ad-dímeros. La presencia de defectos en la superficie influye de manera crítica en el proceso, sobre todo a temperaturas relativamente bajas, en consecuencia resulta importante el estudio de tales defectos. La ineficiencia causada por los defectos al limitar la accesibilidad a las posiciones epitaxiales favorables, produce perturbaciones en los regímenes o modos normales de crecimiento epitaxial [5,6].

Actualmente es posible observar y analizar la superficie en forma directa mediante la microscopía de efecto túnel (STM) y la espectroscopía de efecto túnel (STS). Estos experimentos juegan un rol muy importante en el análisis y estudio de la difusión en la superficie y la evolución del "paisaje" electrónico asociado a las estructuras que se forman, ya que permiten el seguimiento del movimiento atómico con resolución atómica y temporal (en tiempo real) [2,5,6]

En este trabajo estudiamos las propiedades electrónicas y estructurales de la superficie de silicio (001) usando el método de simulación por dinámica molecular tight binding. La estructura electrónica local en esta superficie, obtenida con el hamiltoniano tight binding, se utiliza para modelar el fenómeno de transmisión túnel y de esta manera se puede construir una imagen que permite interpretar los experimentos de microscopía y espectroscopía de transmisión túnel. En particular nuestro interés está dirigido a la identificación y estudio de las propiedades electrónicas de los diferentes defectos estructurales que presenta esta superficie. La ventaja de los experimentos STM es que proveen información directa de las propiedades electrónicas de una superficie a escala atómica y eso los convierte en poderosas herramientas, que nos pueden proporcionar el control de las

propiedades del material. La energética y la estructura electrónica local alrededor de los defectos y los detalles finos asociados a la asimetría de los dímeros son investigadas simulando estos experimentos.

Los defectos se ven muy brillantes en el STM a bajo voltaje, debido a que la mayoría de ellos tienen carácter metálico, haciendo difícil la observación de los dímeros. Para superar ese problema tuvieron que fabricarse superficies con muy baja densidad de defectos o usar voltajes tan altos como ~ -2 V. En este trabajo se analizará la dependencia con el voltaje de las imágenes STM calculadas sobre estructuras donde aparecen dos aspectos visuales que se relacionan, los defectos y la asimetría de los dímeros. Tales imágenes obtenidas se compararán con las experimentales existentes en la literatura.

El trabajo está organizado de la siguiente manera: en el capítulo 2 se describe la superficie de silicio (001), sus reconstrucciones y los diferentes tipos de defectos que presenta; en el capítulo 3 se describe un modelo de cálculo de imágenes STM de corriente constante que emplea la teoría clásica de Bardeen y el modelo de Tersoff y Hamann; en el capítulo 4 se describen los métodos de estudio utilizados: el método de simulación atomística (dinámica molecular) y el método de cálculo de la estructura electrónica (tight binding). El código de dinámica molecular tight binding fue desarrollado por la Dra. Chu-Chun Fu para su tesis doctoral en el Departamento de Física de la Comisión Nacional de Energía Atómica; en el capítulo 5 se presentan y se interpretan los resultados de las imágenes STM y los espectros STS obtenidos teóricamente sobre la superficie con y sin defectos, y se muestra alguna evidencia experimental STM y STS extraída de la literatura; y en el capítulo 6 se dan las conclusiones.

Bibliografía

- [1] G. P. Srivastava, Rep. Prog. Phys. **60**, 561 (1997).
- [2] B. Borovsky, M. Krueger, and E. Ganz, Phys. Rev. Lett. **78**, 4229 (1997).
- [3] Chu-Chun Fu, Mariana Weissmann, and Andrés Saul, Surf. Sci. **481**, 97 (2001).
- [4] R. M. Tromp and M. Mankos, Phys. Rev. Lett. **81**, 1050 (1998).
- [5] B. Voigtländer, T. Weber, P. Smilauer, and D. E. Wolf, Phys. Rev. Lett. **78**, 2164 (1997).
- [6] P.-H. Wu and D.-S. Lin, Phys. Rev. B **57**, 12 421 (1998).

Capítulo 2

Superficie de Silicio (001)

2.1. Descripción de la superficie perfecta

El Silicio, como otros elementos del grupo IV de la tabla periódica, cristaliza en la estructura del diamante (ver fig. 2.1). Según la dirección de corte del cristal, las superficies expuestas se reconstruyen de diferentes maneras, conociéndose alrededor de 300 formas diferentes [1]. Al cortar el cristal los orbitales de los átomos de la superficie quedan parcialmente ocupados, y esta deficiencia activa químicamente la superficie dejándola en una situación de no equilibrio. Estos estados electrónicos de superficie vacantes son llamados “dangling bonds”, y en los semiconductores como el silicio son de carácter direccional y contienen un solo electrón, que por lo tanto tiene su espín no apareado. Estos dangling bonds son inestables y tienden a formar nuevos enlaces para aparear los electrones y así llevar al sistema a un mínimo local de energía. La superficie se “relaja” o se “reconstruye” tendiendo siempre a la reducción de la densidad de dangling bonds. La relajación implica el movimiento de los átomos superficiales respecto de sus posiciones originales, sin modificar la periodicidad del cristal. En cambio, la reconstrucción implica movimientos de átomos que cambian la periodicidad del cristal y disminuyen su simetría original. Las superficies de semiconductores generalmente se reconstruyen manteniendo el carácter semiconductor del material.

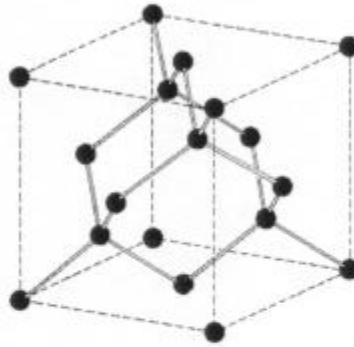


Figura 2.1: Cristal de Silicio con la estructura del diamante. Este cubo tiene una arista de 5.453 Å de longitud.

En la superficie cortada según la dirección (001) y no reconstruida, cada átomo superficial tiene dos dangling bonds. Sus reconstrucciones forman dímeros para reducir el número de los dangling bonds y la nueva periodicidad se presenta a lo largo de las direcciones $[110]$ y $[\bar{1}10]$. Resultados bien establecidos tanto experimentales como teóricos dan como de mínima energía su reconstrucción con periodicidad $c(4 \times 2)$ a temperatura baja y la transformación a $p(2 \times 1)$ a temperatura ambiente (ver fig. 2.2). Esta transformación de fase es considerada una transición de orden-desorden de los dímeros [2, 3]. Se observan con frecuencia dominios extendidos en terrazas $p(2 \times 1)$ y $p(1 \times 2)$ separadas por escalones monoatómicos. A bajas temperaturas sobre estas terrazas domina la fase $c(4 \times 2)$ estructurada en regiones de fases alternadas.

Yendo ahora al detalle, la reconstrucción de esta superficie se caracteriza por la formación de cadenas de dímeros sobre la misma [1]. Los dímeros no se forman simétricamente, con ambos átomos a la misma altura, sino que en las cadenas se presentan dos orientaciones de asimetría [1, 4], con los átomos a distinta altura. Esta inclinación se denomina “buckling” [1, 5]. Debido a que hay dos orientaciones de asimetría para cada dímero resultan posibles varias fases, correspondiendo a diferentes arreglos de los dímeros con asimetrías alternadas [1, 4, 6]. Las principales fases de este tipo son $c(4 \times 2)$ y $p(2 \times 2)$ (ver fig. 2.2). Experimentalmente [2, 4] se acepta que la reconstrucción $c(4 \times 2)$ es

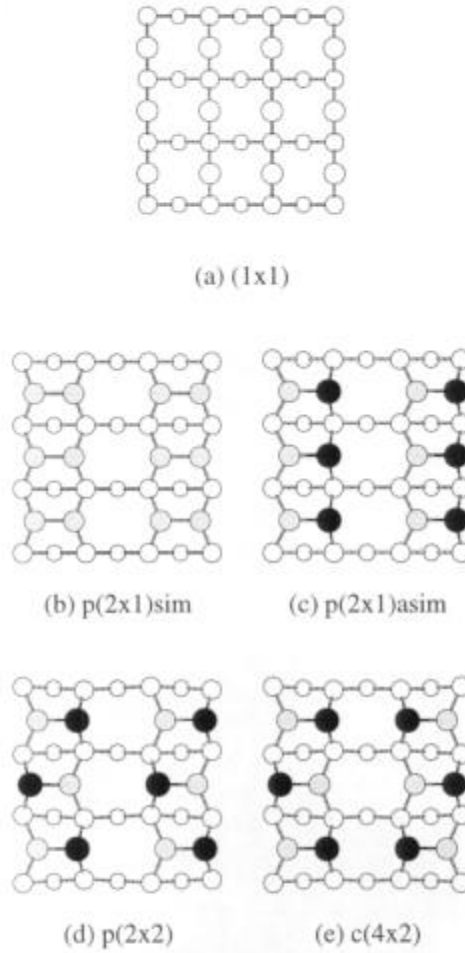


Figura 2.2: Vista superior de la superficie de silicio (001); a) sin reconstrucción (1x1), b) con reconstrucción p(2x1)_{sim}, c) con reconstrucción p(2x1)_{asim}, d) con reconstrucción p(2x2), e) con reconstrucción c(4x2). Los dímeros se forman a lo largo de la dirección [110]. Los círculos de color representan a los átomos reconstruidos o reenlazados de la superficie, cualquier asimetría de nivel sobre la misma se distingue con diferentes tonos de color. En los casos c), d), y e) el color negro corresponde al átomo más alto de un dímero asimétrico. El tamaño de los círculos decrece con la profundidad de los átomos que representan, los más grandes corresponden a los átomos que están en la superficie.

la de energía más baja y por lo tanto más estable que la $p(2 \times 2)$. Los cálculos teóricos [7,8] han obtenido diferencias de energía de pocos meV por dímero entre estas dos fases.

La asimetría espacial de un dímero está asociada con la transferencia de carga electrónica entre sus átomos, el átomo que se eleva con respecto al otro tiene su dangling bond casi totalmente ocupado mientras que el átomo inferior lo tiene casi vacío. En la densidad de estados (DOS) esta transferencia se manifiesta mediante picos de mayor intensidad ubicados cerca del último nivel ocupado (estados π) y cerca del primer nivel desocupado (estados π^*), dentro del gap de energía del silicio. Los cálculos teóricos muestran que los estados de superficie π y π^* son dispersivos a lo largo de la fila de dímeros [8–11] mientras que se obtiene una banda casi plana en la dirección perpendicular. Esto significa que la correlación entre las cadenas de dímeros es considerablemente débil, y que los estados de superficie de los dímeros exhiben un carácter unidimensional.

Los experimentos STM y STS dan información sobre la configuración atómica y la estructura electrónica de los dímeros superficiales. Varias de estas mediciones [12–16] se realizaron a temperatura ambiente, exhibiendo mayoritariamente dímeros de apariencia simétrica. Esto se debe al tiempo de resolución del STM, que promedia los rápidos movimientos de balanceo dinámico (flip-flop) activados térmicamente en los dímeros asimétricos [17]. Solamente los dímeros que están cerca de los defectos se muestran asimétricos [4]. Obviamente, estas condiciones experimentales no son las óptimas para estudiar las características electrónicas asociadas con la asimetría de los dímeros. Por este motivo la naturaleza de la reconstrucción de la superficie de silicio (001) es todavía un tema en discusión. Por ejemplo, recientemente [18, 19] se volvió a cuestionar la estructura del estado fundamental de esta superficie.

En este aspecto es necesario notar que los cálculos teóricos suelen hacerse a 0K, o sea, que dirigen la investigación sobre las características intrínsecas vinculadas con la asimetría de los dímeros a bajas temperaturas. Los nuevos experimentos STM y STS a baja temperatura permiten resolver la estructura electrónica fina de los dímeros [18, 20–22]. En las mediciones por debajo de 120K se observa que la población de dímeros asimétricos se incrementa a expensas de los simétricos

con la formación de dominios de fase $c(4 \times 2)$ y $p(2 \times 2)$. Se observan muy pocas filas de dímeros de apariencia simétrica localizados en los límites de contrafase de regiones $c(4 \times 2)$. Este fenómeno difiere del anterior ya que la asimetría de los dímeros en aquella interfase es más débil y el movimiento de flip-flop es activado por las fluctuaciones térmicas aún a 65K.

Experimentos más recientes, de STM a muy baja temperatura, enfriando hasta por debajo de 20K [19, 21], han observado que los dímeros nuevamente vuelven a tener una apariencia simétrica en una fase $p(2 \times 1)$, incluso a temperaturas tan bajas como 5K [21]. Yokoyama y Takayanagi [21] han argumentado que se trata de un fenómeno dinámico causado por una disminución de la barrera de energía potencial entre las dos configuraciones de asimetría, lo que le permite a los dímeros escalar el movimiento de flip-flop característico a la temperatura ambiente. En cambio, Kondo *et al.* [19], con similares observaciones, concluyen que los dímeros simétricos observados son estáticos, ya que sus imágenes no exhiben el ruido asociado con el flipping de la misma muestra a 110K. Otra explicación muy probable de esta observación es la interacción entre el instrumento y la muestra [23], que puede modificar la energía de activación en valores de la energía comparables a kT para estas temperaturas.

En los experimentos STS, el espectro de transmisión túnel está relacionado con la densidad de estados local (LDOS) de los dímeros, y está caracterizado por tres picos [20]. Hay un pico pronunciado en los estados ocupados entre -0.7 V y -0.8 V (primer pico), y dos más pequeños en los estados vacíos en $+0.5$ V (segundo pico) y $+1.5$ V (tercer pico), con un gap de $+0.5$ V. Está en discusión la asignación de estos dos picos en los estados vacíos. Basándose en cálculos de primeros principios, Kageshima y Tsukada [24] han concluido que estos dos picos corresponden a los estados de superficie π^* inferior y superior (bonding y antibonding) y usan esta asignación para interpretar las mediciones STS. Qin y Lagally [12] propusieron una asignación diferente, basándose en un conjunto de observaciones STM dependientes del voltaje, con voltajes menores a $+1.4$ V. Ellos notaron que las imágenes STM de bajo voltaje reflejan predominantemente los estados π^* , mientras que las imágenes convencionales de alto voltaje (típicamente $+2$ V) reflejan estados mixtos, con una contribución menor de los estados de

superficie, y mayor de los estados de volumen. Estudios realizados a bajas temperaturas (80K) reforzaron este concepto [20, 22]. Estos resultados sugieren que el tercer pico no se origina a partir de los estados de superficie π^* , sino que se debe a átomos alejados de la superficie. Hata *et al.* [20], realizaron mediciones a 80K, mediante experimentos STS y STM de alta resolución espacial. En los espectros STS, encontraron que el tercer pico mostraba una fina variación a escala atómica, con la mayor intensidad localizada entre las filas de dímeros en las regiones adyacentes al átomo más alto de los mismos. En las imágenes STM, observan un desplazamiento de fase entre las imágenes de bajo y alto voltaje en torno de +1.4 V [12, 22]. A bajo voltaje (menor a +1.4 V) domina la transmisión túnel de los estados de superficie π^* observándose las filas de dímeros, en cambio a alto voltaje (mayor a +1.4 V) dominan los estados electrónicos asociados al tercer pico (+1.5 V) y se observan entonces las regiones entre las filas. Ellos concluyeron que el tercer pico del espectro STS no puede ser atribuido a los estados de superficie π_a^* antibonding, como se creía previamente, y sugirieron que probablemente el origen puede ser atribuido a las resonancias de superficie extendidas y a los estados de volumen cercanos a la superficie y de energía cercana al nivel de Fermi. Ellos observaron pequeñas diferencias entre los espectros STS entre un átomo y otro de un dímero asimétrico a 80K, en cambio los obtenidos por Munz *et al.* [13] a temperatura ambiente dan importantes diferencias entre los espectros de un dímero de apariencia simétrica tomados en los lados izquierdo y derecho de la fila del mismo en la región de alto voltaje de los estados vacíos.

2.2. Defectos superficiales

Aún a temperatura ambiente las observaciones STM han revelado dímeros asimétricos cerca de escalones (steps), esquinas (kinks), y otros defectos en la superficie. Por debajo de 200K, estas regiones de dímeros asimétricos se expanden a expensas de los de apariencia simétrica. Como ya dijimos anteriormente, la existencia de los defectos afecta notablemente el movimiento de flip-flop de los dímeros cercanos. Hay trabajos experimentales [6, 25] que han estudiado la influencia de los defectos individuales sobre la asimetría de los dímeros a baja

temperatura.

2.2.1. Vacancias

Se han identificado tres tipos de defectos puntuales en la superficie de Si(001): las vacancias de tipo A, B, y C. El tipo A (vacancia simple de dímero, ver fig. 2.3) consiste en la falta de un solo dímero en la cadena, en el tipo B (vacancia doble de dímero) faltan dos dímeros adyacentes, y en el tipo C (vacancia doble de átomo) faltan dos átomos de dímeros adyacentes. Estos defectos involucran una reestructuración de los átomos vecinos de la segunda capa. Los defectos de tipo C inducen una asimetría local en los dímeros cercanos, y por debajo de 120K estos defectos obstruyen la formación extensiva de la fase $c(4 \times 2)$. Esto se debe a que estos defectos actúan como un “modificador de fase” a lo largo de la fila de dímeros. Los defectos de tipo A (ver fig. 2.3) son los más estables y más difíciles de remover debido a que reducen el número de dangling bonds, resultando en la reducción de la energía de superficie con el costo de haber aumentado el campo de tensiones local. A temperatura ambiente, el defecto de tipo A no causa asimetría detectable en los dímeros de las regiones adyacentes. A temperaturas menores a 200K, Yokoyama y Takayanagi [25] observaron dímeros asimétricos en las filas adyacentes al defecto con simetría especular respecto de la fila del defecto, y en la misma fila observaron dímeros de apariencia simétrica. Una explicación del origen de la asimetría alrededor de la vacancia es a través del campo de tensiones inducido por la dimerización de los átomos de la segunda capa de manera tal que los átomos más cercanos de los dímeros laterales se elevan respecto de los átomos más lejanos. La fuerza impulsora que lleva a esta dimerización es vencida por

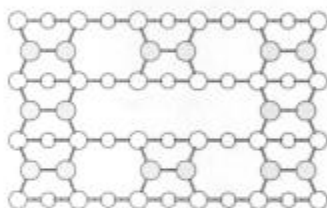


Figura 2.3: Vista superior de una vacancia de dímero no relajada.

los movimientos térmicos a la temperatura ambiente, pero por debajo de 200K se induce la asimetría y se expande a lo largo de toda la fila adyacente y los dominios $c(4 \times 2)$ crecen expandiéndose lateralmente. La asimetría puede ser estabilizada o debilitada por la interacción en fase o en contrafase de dos o más defectos cercanos o en la misma fila. A 78K, los dímeros de la fila de la vacancia exhiben asimetría y el defecto no parece afectar la fase del ordenamiento $c(4 \times 2)$. Esto podría deberse al efecto de la correlación entre filas vecinas de dímeros asimétricos que compite con el efecto del campo de tensiones inducido por la vacancia, resultando dominante a 78K.

2.2.2. Escalones

Los escalones juegan un rol importante en los procesos de crecimiento epitaxial. Están siempre presentes ya sea en el modo de crecimiento por escalón como en el modo de crecimiento bidimensional por islas. En la superficie Si(001) se presentan de dos formas anisotrópicas según la orientación relativa de las cadenas de dímeros en el borde. Si los bordes tienen sobre la terraza superior dímeros con orientación perpendicular se trata del escalón A, si tienen los dímeros paralelos se trata del escalón B. En la fig. 2.4 se muestran los dos tipos de escalones. La anisotropía se explica en términos de las incorporaciones de ad-átomos, que se efectúan preferentemente en los bordes de escalón de tipo B.

Existen en esta superficie tres tipos de escalones B: el escalón B reenlazado (“rebonded”), el no reenlazado (“nonrebonded”), y el no reenlazado con vacancia. Este tipo de defecto se ha observado por STM, pero no se ha estudiado en detalle su configuración atómica local y su estructura electrónica local. Komura *et al.* [26], realizaron estos estudios experimentalmente usando STM y STS a temperatura ambiente y observaron que la mayoría de los escalones de tipo B son reenlazados. Estos resultados sugieren que el escalón B reenlazado es energéticamente más favorable que el no reenlazado. Las imágenes STM de estados vacíos de sus bordes se caracterizan por tener “protuberancias” brillantes, que en los escalones B no reenlazados no aparecen. En los experimentos STS, el espectro muestra un pico de estados vacíos más intenso alrededor de +0.5 V.

Ellos explicaron este fenómeno por la transferencia de carga, causada por la rehibridación que induce el reenlazamiento de los átomos de la planta inferior del escalón (ver fig. 2.4c).

Desde un punto de vista teórico, las características estructurales de los defectos se pueden obtener mediante procesos de minimización de la energía total del sistema.

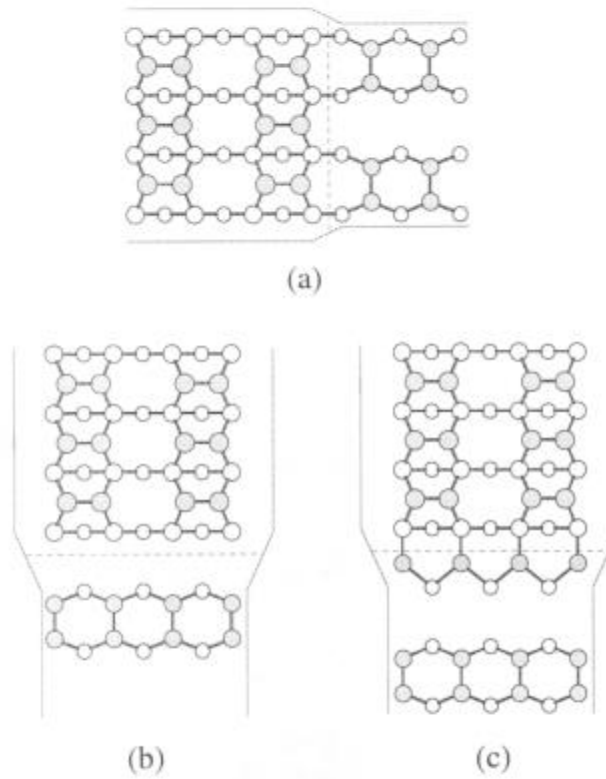


Figura 2.4: Vista superior de dos tipos de escalones, a) el escalón tipo A, b) el escalón tipo B no reenlazado, y c) el escalón tipo B reenlazado. Las líneas laterales actúan como guías para ayudar a visualizar el escalón marcando las terrazas superior e inferior y el borde del mismo. La cuarta capa no se dibuja para mayor claridad.

Bibliografía

- [1] G. P. Srivastava, Rep. Prog. Phys. **60**, 561 (1997).
- [2] T. Tabata, T. Aruga, and Y. Murata, Surf. Sci. **179**, L63 (1987).
- [3] K. Yoo and H. H. Weitering, Phys. Rev. Lett. **87**, 026802 (2001).
- [4] R. A. Wolkow, Phys. Rev. Lett. **68**, 2636 (1992).
- [5] D. J. Chadi, Phys. Rev. Lett. **43**, 43 (1979).
- [6] H. Tochihara, T. Amakusa, and M. Iwatsuki, Phys. Rev. B **50**, 12 262 (1994).
- [7] Chu-Chun Fu, Mariana Weissmann, and Andrés Saul, Surf. Sci. **481**, 97 (2001).
- [8] R. Ramstad, G. Brocks, and P. J. Kelly, Phys. Rev. B **51**, 14 504 (1995).
- [9] Y. Enta, S. Suzuki, and S. Kono, Phys. Rev. Lett. **65**, 2704 (1990).
- [10] L. S. O. Johansson, R. I. G. Uhrberg, P. Martensson, and G. V. Hansson, Phys. Rev. B **42**, 1305 (1990).
- [11] T. Yokoyama, M. Okamoto, and K. Takayanagi, Phys. Rev. Lett. **81**, 3423 (1998).
- [12] X. R. Qin and M. G. Lagally, Phys. Rev. B **59**, 7293 (1999).
- [13] A. W. Munz, Ch. Ziegler, and W. Gopel, Phys. Rev. Lett. **74**, 2244 (1995).
- [14] R. J. Hamers, Ph. Avouris, and F. Bozso, Phys. Rev. Lett. **59**, 2071 (1987).

- [15] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth, Phys. Rev. B **34**, 5343 (1986).
- [16] R. M. Tromp, R. J. Hamers, and J. E. Demuth, Phys. Rev. Lett. **55**, 1303 (1985).
- [17] H. Shigekawa, K. Hata, K. Miyake, M. Ishida, and S. Ozawa, Phys. Rev. B **55**, 15 448 (1997).
- [18] K. Hata, S. Yoshida, and H. Shigekawa, Phys. Rev. Lett. **89**, 286104 (2002).
- [19] Y. Kondo, T. Amakusa, M. Iwatsuki, and H. Tokumoto, Surf. Sci. **453**, L318 (2000).
- [20] K. Hata, Y. Shibata, and H. Shigekawa, Phys. Rev. B **64**, 235310 (2001).
- [21] T. Yokoyama and K. Takayanagi, Phys. Rev. B **61**, R5078 (2000).
- [22] K. Hata, S. Yasuda, and H. Shigekawa, Phys. Rev. B **60**, 8164 (1999).
- [23] T. Mitsui and K. Takayanagi, Phys. Rev. B **62**, R16 251 (2000).
- [24] H. Kageshima and M. Tsukada, Phys. Rev. B **46**, 6928 (1992).
- [25] T. Yokoyama and K. Takayanagi, Phys. Rev. B **56**, 10 483 (1997).
- [26] T. Komura, T. Yao, and M. Yoshimura, Phys. Rev. B **56**, 3579 (1997).

Capítulo 3

Microscopía de Efecto Túnel: Correlación entre la estructura atómica y la estructura electrónica

La microscopía de efecto túnel (STM) se ha usado para obtener información acerca de dos aspectos complementarios de la estructura de una superficie, las posiciones atómicas y la estructura electrónica local. Estos dos aspectos están muy interrelacionados entre sí ya que una perturbación en las posiciones atómicas puede afectar el potencial experimentado por los electrones y por lo tanto a los estados electrónicos. Por ejemplo, en el caso de la superficie Si(001) se pueden identificar los diferentes tipos de defectos. Los escalones proporcionan una buena base de estudio para ilustrar tales efectos, ya que se reduce la simetría local y aumenta la cantidad de dangling bonds en los átomos cercanos a los bordes. También otro tipo de defecto tal como una vacancia de dímero resulta interesante para estudiar los efectos producidos por una discontinuidad en la cadena de dímeros.

3.1. Introducción

El microscopio de efecto túnel (STM) fue inventado por Binnig y Rohrer en 1982 [1–4], y ha resultado ser una potente herramienta en el estudio de superficies. Desde entonces han sido objeto de intenso estudio varias superficies metálicas y semiconductoras, observándose arreglos ordenados de átomos y características atómicas desordenadas. También otras superficies como las de semi-metales, superconductores, aisladores, materiales orgánicos, y otros tipos de materiales. Se han estudiado superficies con muy baja densidad de defectos, con adsorbatos aislados, y con recubrimientos delgados. Ha sido usado en una variedad de ambientes como ultra-alto vacío, aire, y varios líquidos, en un rango de temperaturas desde el helio líquido hasta por encima de la temperatura ambiente.

El STM puede ser visto como un tipo de “nanodedo” mecánicamente posicionable y eléctricamente sensible, que puede sensar, guiar, y manipular individualmente átomos, moléculas y estructuras de escala nanométrica. Consiste en una fina punta normalmente metálica que sensa localmente la interacción con los electrones de la superficie de la muestra. Si la interacción decae suficientemente rápido en la escala atómica, serán capaces de “sentirse” mutuamente solo los dos átomos más próximos entre sí.

El poder del STM básicamente consiste en su capacidad de resolver espacialmente y energéticamente los estados electrónicos en la superficie. Espacialmente, los estados pueden ser observados con resolución atómica (3-5 Å). Energéticamente, los estados que están situados muy cerca del nivel de Fermi pueden ser observados con una resolución en energía del orden de kT . Los detalles del arreglo geométrico de los átomos de la superficie son evidenciados a través de las características espaciales de los estados electrónicos de superficie, de este modo el STM proporciona una medida de la estructura atómica de la superficie. La conexión entre los estados electrónicos y la estructura atómica depende del tipo de sistema. En los metales, los estados electrónicos generalmente siguen a los átomos de un modo uniforme, entonces el STM proporciona una vista “topográfica” directa de la superficie, en cambio en los semiconductores, los estados en general reflejan detalles “no topográficos” de la superficie. En este último caso, la interpretación

de las imágenes STM en términos de su relación con la estructura geométrica de la superficie es una tarea no trivial. En este trabajo se lleva a cabo una interpretación usando la densidad de estados local obtenida de un cálculo tight binding.

Un aspecto poderoso del STM es la variedad de variables de control a las que se puede acceder, en las que se incluyen la corriente, el voltaje, la separación punta-muestra (posición z), y la posición lateral (x,y) sobre la muestra. Esta capacidad conduce a un gran número de variaciones en las técnicas usadas en la adquisición de los datos, y estas diferentes técnicas a menudo resaltan o enfatizan diferentes aspectos en la interpretación de los resultados.

3.2. Principios básicos

En esta sección se presenta una breve descripción de los aspectos mecánicos e instrumentales esenciales del microscopio de efecto túnel. En las figs. 3.1 y 3.2 se muestra respectivamente un dibujo esquemático del STM y una vista ampliada de la punta y la muestra. En el dibujo se visualiza una punta montada sobre un trípode piezoeléctrico dirigido hacia la muestra que a su vez está montada sobre una plataforma electrostática móvil. Esta plataforma proporciona el movimiento grueso que permite llevar la muestra hacia la punta dentro del rango de barrido del piezoeléctrico P_z ($\sim 1 \mu\text{m}$). El movimiento fino se lleva a cabo con los brazos piezoeléctricos P_x , P_y y P_z .

En operación, la punta es llevada a una distancia en el rango de $5\text{-}10 \text{ \AA}$ de la superficie de la muestra. Un voltaje de polarización ("bias") aplicado entre la punta y la muestra produce una corriente eléctrica. Esta corriente es interpretada como un fenómeno local de transmisión túnel elástica de electrones desde estados ocupados a estados vacíos entre una superficie y otra del sistema punta-muestra. Esta corriente es extremadamente sensible a la separación punta-muestra, variando típicamente en un orden de magnitud por cada $\text{\AA}$. Con esta ventajosa propiedad, barriendo la punta sobre la superficie de la muestra, se puede obtener una imagen "topográfica" de la misma. En la práctica, para evitar el contacto entre la punta y la muestra, el barrido en dos dimensiones se lleva a cabo mediante un ajuste continuo de la distancia z para mantener la corriente túnel constante. De este

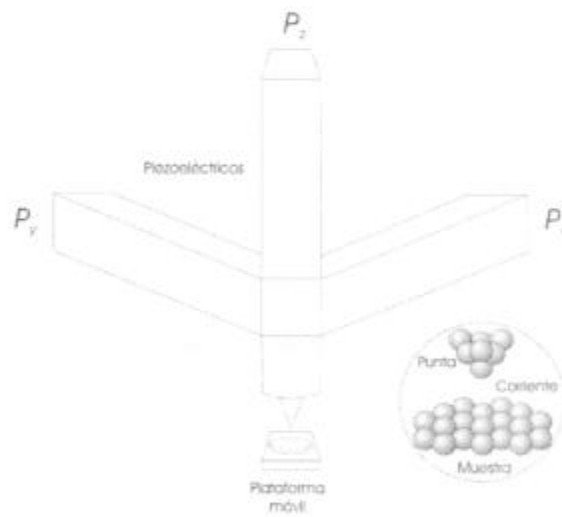


Figura 3.1: Una vista esquemática del STM. Se muestran los piezoelectricos P_x, P_y, P_z y la punta ubicada sobre la superficie de la muestra.

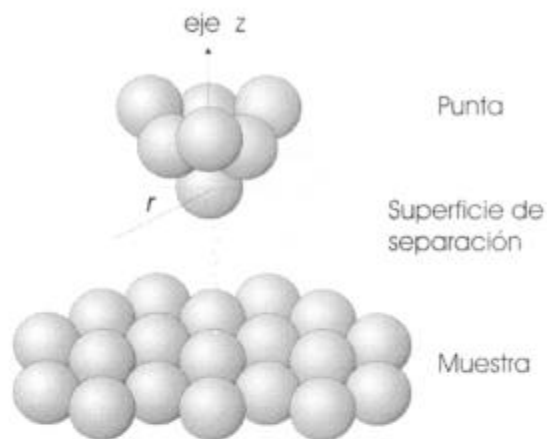


Figura 3.2: Diagrama esquemático ampliado de la punta y la muestra ilustrando la superficie de separación para el cálculo de los elementos de matriz túnel.

modo, la separación punta-muestra es una función de la posición lateral, $z(x,y)$, y constituye una *imagen de corriente constante* de la superficie. La corriente túnel es afectada por los efectos electrónicos locales en la superficie, y en la mayoría de los casos las imágenes STM no reflejan la simple topografía atómica de la muestra. Las imágenes STM por lo tanto contienen una mezcla de información topográfica y electrónica, y estos efectos pueden ser separados adquiriendo imágenes a diferentes voltajes (dependencia con el voltaje).

La sensibilidad exponencial de la corriente túnel con la separación punta-muestra proviene de la caída exponencial de las funciones de onda electrónicas en la región de separación. Debido a esta dependencia exponencial, solo uno o unos pocos átomos propios de la punta contribuyen significativamente a la corriente total. El arreglo preciso de los átomos de la punta afecta la resolución del microscopio, por lo tanto las imágenes dependen de su agudeza y forma. Sin embargo, muchas características exhibidas en las imágenes son independientes de los detalles estructurales de la punta que se manifiestan en forma sistemática, y de este modo el STM se convierte en una herramienta confiable para la determinación estructural de superficies.

3.3. Teoría básica del STM

El proceso túnel es un problema multielectrónico complicado. Existen teorías con aproximaciones sofisticadas que resuelven este problema calculando las funciones de onda multielectrónicas dependientes del tiempo del sistema punta-muestra entero, y considerando los detalles precisos de la estructura atómica y electrónica de la punta. Una primera aproximación teórica a este problema permite describir el proceso en términos de funciones de onda de un electrón. En esta simple aproximación no se describen los efectos que pueden aparecer en un proceso túnel multielectrónico, como los efectos de la dispersión electrón-electrón, o los efectos de la variación del potencial en la región de la barrera. Sin embargo, estos efectos no son de importancia en la práctica ya que la corriente túnel en los experimentos STM es muy baja en general, del orden 10-100 pA.

El proceso túnel involucra transiciones entre estados multielectrónicos con

diferente distribución de carga electrónica. En la aproximación simple, este proceso implicaría transiciones entre estados de un electrón localizados de un lado y del otro de la barrera de potencial. La corriente eléctrica está determinada por el solapamiento de las funciones de onda de un electrón en la región finita de espacio vacío donde se localiza la barrera de potencial, entre las superficies de la punta y de la muestra. Esto motiva a describir el estado de un electrón en términos de los autoestados de los dos sistemas separados.

3.3.1. La aproximación de Bardeen

El formalismo de Bardeen [5] emplea la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo a primer orden para describir el proceso túnel en un sistema que consiste de dos subsistemas independientes: la punta y la muestra. Esta aproximación produce resultados razonables y confiables para sistemas que están bien separados, es decir sistemas en donde el solapamiento de las funciones de onda es pequeño.

La probabilidad de transición por unidad de tiempo para el proceso túnel de un electrón en régimen estacionario es similar a la conocida “regla de oro” de Fermi,

$$P_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_\mu - E_\nu - eV) |M_{\mu\nu}|^2 \quad (3.1)$$

donde se introduce el término adicional eV para tener en cuenta el voltage de polarización V aplicado entre la punta y la muestra, la función delta asegura la conservación de la energía considerando un proceso túnel elástico, y $M_{\mu\nu}$ está dado por,

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \int d\vec{S} \cdot (\psi_\mu^* \vec{\nabla} \chi_\nu - \chi_\nu \vec{\nabla} \psi_\mu^*) \quad (3.2)$$

que es el elemento de matriz de transmisión túnel en régimen estacionario entre los estados electrónicos ψ_μ con energía E_μ de la muestra y χ_ν con energía $E_\nu = E_\mu - eV$ de la punta. La integral de superficie se evalúa sobre cualquier superficie hipotética que separe a los dos subsistemas atómicos, ver fig. 3.2, con la condición de que el potencial propio de ambos sea razonablemente pequeño más allá de la superficie de separación.

La corriente túnel está dada por [5],

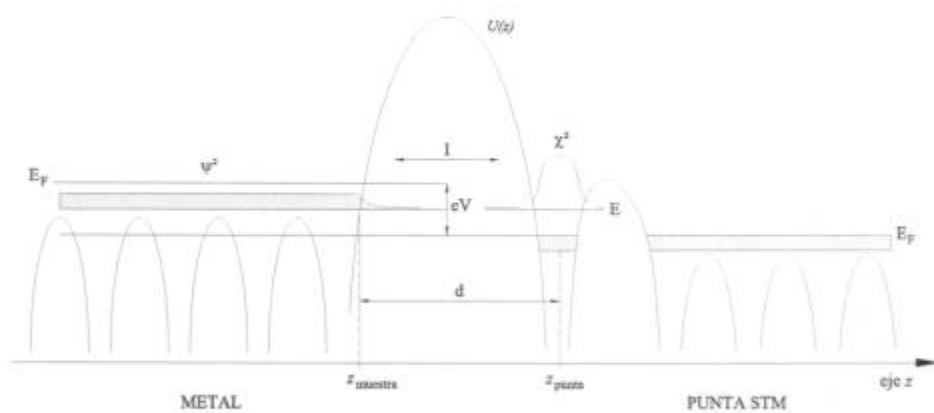
$$I = 2e \sum_{\mu\nu} [f(E_\mu) - f(E_\nu + eV)] P_{\mu\nu} \quad (3.3)$$

donde la función $f(E)$ es el factor de ocupación o función de distribución de Fermi-Dirac que se introduce para asegurar que la transmisión túnel sea en un solo sentido, desde estados ocupados hacia estados vacíos. La suma se realiza sobre todos los estados electrónicos relevantes del proceso de transmisión túnel.

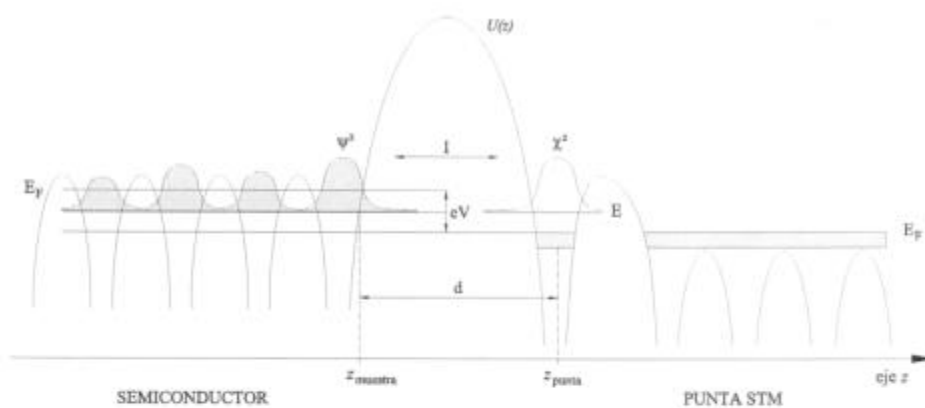
En las figs. 3.3 y 3.4 se ilustra de diferente manera el fenómeno de efecto túnel. En el diagrama esquemático de la fig. 3.3 se representan el potencial ($U(z)$) del sistema muestra-punta con una distancia de separación (d), la barrera de potencial se localiza en la región de vacío. En este diagrama se dibuja la densidad de probabilidad electrónica de los estados con energía (E) y ($E+\Delta E$) en la dirección del eje z que es perpendicular a la superficie, del lado de la muestra se dibujan los estados de superficie $\psi^2(z)$ (color lleno) y del lado de la punta los estados localizados $\chi^2(z)$ (color vacío). Una diferencia de potencial aplicada sobre la muestra (eV) produce un desnivel entre los niveles de Fermi (E_F) de la muestra y de la punta, y debido al solapamiento electrónico en la región de vacío se genera una corriente eléctrica que atraviesa la barrera de potencial. En la fig. 3.4 se puede ver el diagrama de energía que ilustra el fenómeno para un semiconductor considerando las dos polarizaciones del voltage túnel.

3.3.2. El modelo de Tersoff-Hamann

Para calcular la corriente hay que evaluar los elementos de matriz $M_{\mu\nu}$. Este cálculo puede ser realizado analíticamente considerando suposiciones adicionales sobre los orbitales de la punta. Probablemente la aproximación más ampliamente usada en la interpretación de imágenes STM es la de Tersoff y Hamann [6]. Como la corriente túnel depende del solapamiento de las funciones de onda de la punta y de la muestra, las cuales decaen exponencialmente en el vacío intermedio, solo los orbitales localizados en el átomo más saliente de la punta serán de importancia para el proceso túnel. Tersoff y Hamann reemplazaron la estructura electrónica desconocida de la punta por la de un sistema electrónico más simple, modelando



(a) Metal



(b) Semiconductor

Figura 3.3: Diagrama esquemático que ilustra el efecto túnel a) para un metal y b) para un semiconductor.

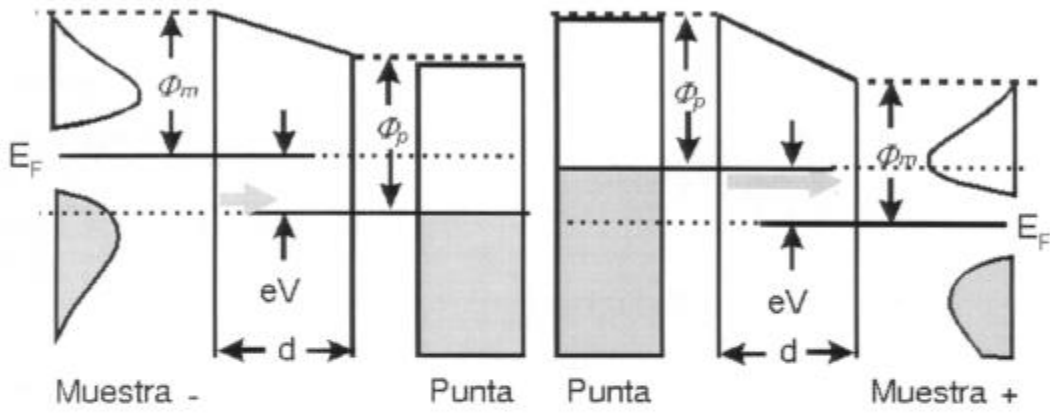


Figura 3.4: Diagrama de energía que ilustra el efecto túnel para un semiconductor.

los orbitales del átomo más saliente de la punta como una función de onda atómica con simetría tipo s . Sin embargo la suposición de que estos orbitales son atómicos de tipo s es una muy gruesa aproximación que puede no resultar apropiada para el sistema que se está tratando, aunque para el silicio resulta aceptable.

La función de distribución de Fermi en la ec. 3.2 se puede aproximar por una función escalón si $eV \gg kT$. En el límite de voltajes pequeños se puede despreciar el efecto de la distorsión causada por el campo eléctrico aplicado sobre los estados electrónicos de superficie, por lo tanto es necesario suponer que el voltaje es mucho menor que el valor de la función trabajo, $eV \ll \phi$, que es la altura de la barrera al vacío de los sistemas. Las funciones de onda en la ec. 3.2 tienen la forma de los orbitales atómicos s con la misma constante de decaimiento κ , ya que la energía de los estados de la punta y de la muestra es muy parecida si se mide en la región de vacío lejos de las superficies y para voltajes pequeños. Despreciando la excitación térmica ($T \approx 0K$) y considerando voltajes pequeños, la corriente túnel según la ec. 3.3 resulta,

$$I \propto \int_0^{eV} dE \cdot \rho_m(E, \mathbf{r}_0) \quad (3.4)$$

donde la sumatoria se expresa en forma integral y se toma la energía relativa al nivel de Fermi, y $\rho_m(E, \mathbf{r}_0)$ es la densidad de estados local (LDOS) de la muestra en $\mathbf{r}_0$ donde está la punta. En la ec. 3.4 se ha supuesto que los estados de la punta

que están cerca del nivel de Fermi no son afectados por las perturbaciones en el potencial, ya sea debido a los cambios en la separación punta-muestra o al voltaje aplicado, de manera que la densidad electrónica de la punta no sufre variaciones en la región de vacío.

3.3.3. Una extensión del modelo T-H

El modelo de Tersoff y Hamann ha sido muy exitoso, pero en algunos casos no describe correctamente la amplitud de corrugación experimental en las observaciones STM de algunas superficies. En general, la corrugación STM que predice este modelo es cuantitativamente más pequeña pero es cualitativamente correcta. Chen [2, 7–9] eliminó la restricción de orbitales s solamente, incluyendo también orbitales atómicos que son más direccionales y dirigidos hacia la muestra, como los orbitales p_z o $d_{z^2-r^2/3}$, los que conducen a elementos de matriz que son también proporcionales a la densidad de estados local de la muestra en la posición de la punta, pero con una corriente túnel más alta.

Es bastante intuitivo suponer que un estado más direccional en la punta, como un orbital atómico d_{z^2} apuntando hacia la muestra, le da un poco más de sensibilidad al instrumento. Las funciones de onda de la muestra esencialmente tienen la forma,

$$\psi_\mu \propto \exp(-\kappa z) \quad (3.5)$$

donde z es la coordenada perpendicular a la superficie. El formalismo de Chen conduce a una “regla de derivación” que da una simple dependencia entre los elementos de matriz y los diferentes orbitales de la punta. Las sucesivas derivadas en z de la ec. 3.5 cambia el prefactor conduciendo a una corriente más alta.

3.4. Imagen de densidad electrónica constante

La ec. 3.4 y la forma asintótica de los estados de superficie en la ec. 3.5 ilustran varias características importantes del proceso de transmisión túnel. Primero, el

carácter general del comportamiento asintótico exponencial presente en todos los estados de superficie da la conocida dependencia exponencial de la corriente con la separación. Segundo, para una separación dada, la corriente depende esencialmente de la densidad electrónica de la muestra $\rho_m(\mathbf{r}_0)$ en el sitio del átomo de la punta. Entonces, una imagen STM en modalidad de corriente constante simplemente corresponde a una superficie de densidad electrónica constante. Existen otras técnicas de imagen STM, pero la más básica es la *imagen de corriente constante*, y será la que utilizaremos en este trabajo para el estudio de la superficie de silicio.

Para superficies metálicas, la densidad electrónica sigue la corrugación de los átomos, pero para superficies semiconductoras la situación es más complicada, ya que los estados de superficie tienden a estar más localizados en algunos átomos. Generalmente, al incrementar la distancia desde el sustrato (muestra), la superficie de densidad electrónica constante tiende a suavizarse, con lo que se llega a perder la posibilidad de una interpretación en correspondencia uno a uno con los átomos, y de este modo en general la interpretación de las imágenes STM no se puede realizar en una forma directa.

Las simples interpretaciones físicas al resultado formal obtenido anteriormente, son sostenidas por experimentos llevados a cabo con el STM. Por ejemplo, las imágenes de resolución atómica de superficies demuestran la localización espacial de los electrones en la superficie. La observación de los estados de superficie en mediciones espectroscópicas con el STM demuestran concluyentemente la relación entre la corriente túnel y la densidad de estados de superficie [10–13].

3.5. Estudio de la superficie semiconductor y dependencia con el voltaje

En superficies semiconductoras los estados cercanos al nivel de Fermi, dentro del gap o no, pueden ser interpretados en términos de dangling bonds. Los dangling bonds están ligados a los átomos de la superficie, de manera que la estructura geométrica de la superficie puede ser deducida a partir de la localización de

los mismos. La ocupación del dangling bond (vacío, ocupado, o parcialmente ocupado) determina si se visualiza o no en una imagen STM para algún voltaje específico. En general, en semiconductores la imagen STM para un voltaje dado no provee información estructural directa e inmediata acerca de la superficie. Resulta así importante obtener un conjunto de imágenes en función del voltaje, lo que aporta una variedad de información útil para deducir la geometría estructural de la superficie.

La configuración espacial lateral de los dangling bonds es independiente de la naturaleza atómica y electrónica de la punta STM, o sea, de los detalles geométricos de la punta y de las características que dominan en los estados electrónicos de superficie cerca del nivel de Fermi. La posición aparente de los dangling bonds asociados a los átomos puede desviarse bastante de la posición real de los átomos de la superficie. Esta desviación da información de los aspectos estructurales establecidos en profundidad, en particular es sensible al grado de asimetría vertical de los dímeros formados en la superficie, de manera que es posible inferirla cuantitativamente. Los dangling bonds ocupados y vacíos se visualizan con voltajes negativos y positivos respectivamente.

En general, en los defectos de la superficie (vacancias, escalones, etc), las contribuciones electrónicas a la imagen son importantes, ya que el número de dangling bonds es mayor por la pérdida local de simetría. Estos dejan rastros de caracteres muy evidentes en las imágenes STM. Los escalones sobre la superficie, de gran importancia en el crecimiento epitaxial, son claramente visualizados en el STM, el cual ofrece información muy valiosa para el estudio de los mismos. Para resaltar la estructura detallada del borde del escalón se requiere obtener imágenes STM para un conjunto de voltajes.

3.6. Cálculo de imágenes STM

3.6.1. Modelo STM con Tight Binding

Como ya se dijo en una sección anterior, una imagen STM de corriente constante corresponde a una superficie de densidad electrónica constante que se encuentra

dentro de la región de barrido de la punta. Con la información electrónica dada por un cálculo tight binding, representada mediante los coeficientes de los orbitales híbridos sp^3 en los átomos, y alguna otra aproximación sobre su decaimiento espacial, se puede calcular la densidad electrónica en cualquier punto del espacio. Una aproximación simple para simular una imagen STM consiste en despreciar la dependencia angular de los orbitales de superficie de la muestra (dangling bonds), y suponer una forma asintótica aproximada en la región de vacío. Este modelo simplificado consiste en lo siguiente:

1. Se consideran en el proceso de transmisión túnel solamente los estados electrónicos ϕ_{pz} de los N átomos de las tres capas de la superficie, con energías comprendidas en el rango entre el nivel de Fermi E_F y E_F+eV . Los orbitales ϕ_s , ϕ_{px} y ϕ_{py} no contribuyen apreciablemente en la región de vacío.
2. Los orbitales considerados para formar los estados de superficie tienen simetría esférica (como si fuesen de tipo s) y las asíntotas se aproximan mediante el primer término de la función de onda de Bloch cerca del punto $\bar{\Gamma}$, entonces la densidad de estados local (LDOS) del átomo i en $\mathbf{r}_0$ está dada por,

$$\rho_i(E, \mathbf{r}_0) = \rho_i^0(E) e^{-\kappa d_i} \quad (3.6)$$

donde d_i es la distancia entre el punto $\mathbf{r}_0$ y el átomo i , κ es la constante de decaimiento, y $\rho_i^0(E)$ es la densidad de estados (DOS) del átomo i , que se calcula como,

$$\rho_i^0(E) = 2 \cdot \frac{1}{\epsilon} \sum_{E_\mu=E}^{E+e} C_{i\mu}^2 \quad (3.7)$$

donde los $C_{i\mu}$ son los coeficientes tight binding de ϕ_{pz} de energía E_μ del átomo i . La constante de decaimiento κ se determina mediante un ajuste con la densidad electrónica obtenida de un cálculo ab-initio LAPW que será descrito brevemente en la próxima sección.

3. La densidad de estados local en cualquier punto en la región de vacío es la

superposición de la densidad de estados local de todos los átomos cuyos electrones intervienen en el proceso de transmisión túnel,

$$\rho(E, \mathbf{r}_0) = \sum_{i=1}^N \rho_i(E, \mathbf{r}_0) \quad (3.8)$$

Luego la corriente túnel se estima mediante la ec. 3.4, resultando obviamente proporcional a la densidad electrónica de la superficie de la muestra en la posición $\mathbf{r}_0$ de la punta.

3.6.2. Modelo STM con LAPW

Este modelo de STM fue elaborado e implementado por el Dr. Javier Fuhr en su tesis doctoral realizada en el Instituto Balseiro en el año 2001. El LAPW-STM [14], denominado así en este trabajo, es un modelo de STM de corriente constante para un sistema multielectrónico descrito en base a la densidad electrónica dentro del formalismo de Hohenberg-Kohn [15]. El método LAPW es una de las implementaciones de la teoría de la funcional de la densidad (DFT) con la aproximación de densidad local (LDA), que consiste en la optimización o minimización de la funcional de la energía total variacional usando una base de ondas planas aumentadas y linealizadas, y resolviendo autoconsistentemente la densidad electrónica para el estado fundamental del sistema. Fuhr incorporó el código de un modelo de STM dentro del paquete WIEN97, que es una implementación del método LAPW. En este código además de la energía total y la densidad electrónica, pueden obtenerse otras propiedades como la estructura de bandas, las densidades de estados (DOS), etc. El modelo de STM de Fuhr da imágenes de densidad electrónica constante calculada con los estados del método LAPW.

El inconveniente de este método es que el tamaño de la celda que se puede utilizar es muy chico. Debido al costo computacional, el slab con el que se puede simular la superficie con este método tiene muy pocos átomos, y por lo tanto las estructuras que se pueden estudiar son más bien simples.

Para un sistema con orbitales localizados, como el silicio, los resultados de este método dan una exagerada proporción de la carga electrónica en la zona intersticial, es decir que está demás delocalizada, resultando un sistema casi metálico. Para el silicio resulta que los átomos de la superficie son electrónicamente equivalentes, no se distinguen en la zona intersticial los estados de superficie, "dangling bonds", que son los que contribuyen principalmente a la densidad electrónica superficial.

Bibliografía

- [1] R. M. Feenstra, in *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*, edited by R. J. Behm, N. Garcia, and H. Rohrer (Kluwer, Dordrecht, 1990), pp. 211-240.
- [2] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy* (Oxford University Press, New York, 1993).
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [4] G. Binnig and H. Rohrer, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 615 (1987).
- [5] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).
- [6] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
- [7] C. J. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 319 (1988).
- [8] C. J. Chen, *Phys. Rev. B* **42**, 8841 (1990).
- [9] C. J. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1656 (1992).
- [10] F. Salvan, H. Fuchs, A. Baratoff, and G. Binnig, *Surf. Sci.* **162**, 634 (1985).
- [11] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, D. R. Hamann, and B. S. Swartzentruber, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2032 (1985).
- [12] R. M. Feenstra, W. A. Thompson, and A. P. Fein, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 608 (1986).

- [13] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth, Phys. Rev. Lett. **56**, 1972 (1986).
- [14] Tesis Doctoral en Física de Javier D. Fuhr, *Estructura electrónica de superficies e interacción de iones con sólidos* (Instituto Balseiro-Centro Atómico Bariloche), 2001.
- [15] P. Hohenberg and W. Khon, Phys. Rev. 136, B864 (1964).

Capítulo 4

Método de estudio

4.1. Introducción

Para el estudio teórico de las propiedades de un material desde un punto de vista microscópico, es necesario conocer la naturaleza de los átomos que lo constituyen y las interacciones entre los mismos, que son parte del sistema multi-electrónico. Estas interacciones se suelen describir mediante diferentes modelos, que intentan aproximarse con mas o menos precisión a la solución exacta del problema de muchos cuerpos (many-body problem). En general el nivel de precisión depende del tipo de estudio que se pretende realizar sobre el sistema y de la factibilidad de realización por el grado de complejidad asociado con el tamaño del sistema. Se pueden usar desde potenciales de interacción clásicos, de tipo tight binding (TB), o de primeros principios o ab-initio usando la teoría de la funcional de la densidad (DFT).

Ciertos aspectos pueden ser estudiados mediante potenciales clásicos, si se puede prescindir de los detalles de las interacciones y simplificar la complejidad del sistema, con la ventaja de poder tratar sistemas de muchos átomos. Sin embargo, en los materiales con ligaduras covalentes tales como el C y el Si, se sabe que el carácter direccional de estos enlaces no se puede representar adecuadamente con potenciales clásicos de a pares, principalmente porque se desestima la parte cuántica de estas interacciones. Se lo ha intentado con potenciales clásicos más

sofisticados, que involucran interacciones de tres cuerpos [1–5], y se los ha aplicado por ejemplo a la descripción de las reconstrucciones de las superficies Si(001) y Si(111), o a la energética de los átomos adsorbidos en estas superficies, pero sus descripciones no han resultado adecuadas.

Incorporando las interacciones de naturaleza cuántica, o sea una con una descripción de primeros principios o ab-initio, como por ejemplo usando el método de Car y Parrinello, se logran resultados de mayor precisión para las propiedades electrónicas y estructurales. Por la complejidad que implica la descripción completa y detallada de las interacciones, resulta costosa su implementación y solo se pueden tratar así sistemas de pocos átomos (decenas de átomos).

Un método intermedio resultaría adecuado si fuera posible dividir el sistema en partes, según el tipo de descripción que requiriese cada una de las interacciones en el mismo. En particular, en los semiconductores la distribución electrónica está bien localizada alrededor de los núcleos atómicos y entre los mismos formando fuertes ligaduras o enlaces interatómicos de carácter direccional. De esta manera es posible separar por un lado los electrones de valencia, que son los que participan en los enlaces entre átomos, y por otro lado los electrones que están fuertemente ligados a los núcleos respectivos de los átomos. Las interacciones entre los átomos son representadas mediante un hamiltoniano electrónico tight binding (parte atractiva) y un potencial clásico repulsivo que contempla tanto la repulsión entre los iones como los efectos repulsivos entre los electrones tight binding. La direccionalidad de las ligaduras es naturalmente descripta por los autoestados del hamiltoniano electrónico y estos pueden ser bien representados con orbitales atómicos. De esta manera es posible tratar sistemas con una cantidad razonable de átomos (centenas de átomos). Esta descripción resulta comparable a la de primeros principios si el hamiltoniano electrónico tight binding es transferible satisfactoriamente a diferentes entornos de interacción con átomos vecinos tales como redes cristalinas, superficies, líquidos, amorfos, y moléculas.

Con el método de cálculo de estructura electrónica tight binding se obtiene también la energía total y las fuerzas entre los átomos, lo cual permite usarlo para hacer dinámica molecular y se transforma así en un método atomístico. A

continuación se describe el método de *dinámica molecular tight binding*.

4.2. El Hamiltoniano Tight Binding

La aproximación tight binding es apropiada para describir sistemas de átomos que interactúan a través de electrones localizados y ligados a sus respectivos núcleos. El hamiltoniano electrónico de estos sistemas se puede considerar como una suma de hamiltonianos de un electrón, a su vez cada uno de estos términos se puede expresar como un hamiltoniano atómico (H_{atom}) más una corrección (U) [6],

$$H_{TB} = H_{atom} + U \quad (4.1)$$

El método tight binding consiste en la proyección de los autoestados del hamiltoniano en una base de orbitales que tienen las mismas propiedades de simetría de los orbitales atómicos, reemplazando el operador hamiltoniano many-body exacto con una matriz hamiltoniano parametrizada. En general solo se usa un número pequeño de funciones básicas para representar a los autoestados del hamiltoniano, como los orbitales atómicos correspondientes al rango de energía de interés. Por ejemplo, para el carbono en el diamante, los orbitales atómicos 1s pueden ser razonablemente despreciados y son considerados solamente los orbitales 2s y 2p.

En un sistema extendido, como una red cristalina, una autofunción de aquel hamiltoniano será una función de onda de Bloch:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (4.2)$$

donde $\mathbf{R}$ es un vector de la red de Bravais donde están localizados los orbitales atómicos, $\mathbf{k}$ es un vector de onda en la primer zona de Brillouin, y Φ es una combinación lineal de las autofunciones atómicas $\chi_n(\mathbf{r})$,

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_n b_n \chi_n(\mathbf{r}) \quad (4.3)$$

Los autovalores $E(\mathbf{k})$ y las autofunciones $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ del hamiltoniano tight binding se obtienen resolviendo la ecuación de Schrodinger,

$$H_{TB}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.4)$$

La ec. 4.4 se convierte en una ecuación secular, es decir un sistema de ecuaciones lineales, multiplicando por $\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$ e integrando sobre todo el espacio en $\mathbf{r}$. En este punto, se pueden incorporar algunas simplificaciones, de donde surge el modelo que se usará en este trabajo. Despreciando las integrales de más de dos centros y el solapamiento de los orbitales atómicos de diferentes átomos se obtiene,

$$(E(\mathbf{k}) - E_m)b_m = \sum_n U_{mn}(0)b_n + \sum_n \left(\sum_{\mathbf{R}} U_{mn}(\mathbf{R}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \right) b_n \quad (4.5)$$

donde la integral de salto $U_{mn}(\mathbf{R})$ se define como,

$$U_{mn}(\mathbf{R}) = \int \psi_m^*(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (4.6)$$

los indices m y n indican tanto el átomo como el orbital y E_m es la energía del orbital correspondiente.

Para construir la matriz del hamiltoniano tight binding se parametrizan las integrales de salto usando los resultados de cálculos de estructura electrónica de primeros principios. Estas integrales de salto se componen de una parte radial, que depende de las distancias interatómicas y una parte angular dada por Slater Koster [7]. En un modelo tight binding con base mínima se necesitan cuatro parámetros de tipo Slater Koster $ss\sigma, sp\sigma, pp\sigma, pp\pi$ para describir las integrales de salto de los elementos del grupo IV de la tabla periódica (C, Si, Ge, etc.) que tienen los electrones de valencia en orbitales s y p.

Existen en la literatura diferentes expresiones de la parte radial de la integral de salto según diferentes modelos tight binding [8–10]. A continuación se describe el modelo tight binding utilizado en este trabajo.

4.2.1. Modelo tight binding transferible

En esta subsección se describe un modelo tight binding que es transferible a varias estructuras semiconductoras en la descripción de propiedades electrónicas y energéticas, ya ha sido probado para varios sistemas en la literatura y en este trabajo es utilizado para el estudio de la superficie (001) de Si [8].

En este modelo el hamiltoniano se separa en varios términos:

$$H = \sum_j n_{e_j} \langle \psi_j | H_{TB} | \psi_j \rangle + E_{rep} + T + E_0 N \quad (4.7)$$

El primer término es la energía electrónica, que se obtiene como suma de la energía de los estados ocupados ψ_j con ocupación n_{e_j} del hamiltoniano tight binding H_{TB} , E_{rep} es la energía repulsiva que contiene la repulsión entre los iones y la corrección por el doble conteo electrónico en el primer término, T es la energía cinética de los iones, y E_0 es una constante aditiva de energía por átomo.

Las integrales de salto de Slater Koster ($ss\sigma, sp\sigma, pp\sigma, pp\pi$) en esta versión tight binding toman una expresión analítica con varios parámetros que son funciones de las distancias interatómicas r_{ij} :

$$h_\alpha(r_{ij}) = h_\alpha(r_0) \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n \exp \left\{ n \left[- \left(\frac{r_{ij}}{r_c} \right)^{n_c} + \left(\frac{r_0}{r_c} \right)^{n_c} \right] \right\} \quad (4.8)$$

donde α denota las cuatro integrales de Slater Koster: $ss\sigma, sp\sigma, pp\sigma$, o $pp\pi$, y los parámetros $h_\alpha(r_0)$, r_0 , r_c , n_c y n se obtienen ajustando las energías con las calculadas por métodos de primeros principios para varias estructuras cristalinas de Si.

La energía repulsiva tiene también una forma analítica:

$$E_{rep} = \sum_i f \left(\sum_j \phi(r_{ij}) \right) \quad (4.9)$$

donde f es un polinomio de grado cuatro funcional del potencial repulsivo $\phi(r_{ij})$ entre los pares de átomos i,j . Este potencial repulsivo tiene la misma expresión analítica de $h_\alpha(r_{ij})$, y en ambas se impone una distancia de corte $r_c=4.16 \text{ \AA}$ a

partir de la cual se anulan.

La fuerza que actúa sobre un átomo resulta del H_{TB} a través de la fórmula de Hellmann Feymann [9]:

$$F_i = - \sum_j n_{e_j} \langle \psi_j | \nabla_{\mathbf{r}_i} H_{TB} | \psi_j \rangle \quad (4.10)$$

y los efectos del potencial repulsivo que son clásicos.

Este modelo ha demostrado ser satisfactoriamente transferible, en el sentido de que describe bien muchas propiedades fuera de la base de datos usada para ajustar los parámetros. Reproduce bien las energías de diferentes estructuras cristalinas de Si, las constantes elásticas, energías de formación de vacancias en Si diamante, el calor latente de fusión de Si, la función de distribución radial de Si líquido, el ordenamiento en energía de las diferentes reconstrucciones de la superficie Si(001), etc. Sin embargo, sobreestima en un 35 % a 45 % la frecuencia de fonones de las ramas ópticas, predice longitudes de ligaduras en clusters de Si más largas que las obtenidas por cálculos de primeros principios, y falla en la energética de los dímeros adsorbidos. Existen versiones posteriores que mejoran estas fallas pero no consideramos que fueran necesarias para el presente trabajo.

Para realizar simulaciones de dinámica molecular utilizando un modelo tight binding es fundamental que las funciones radiales decaigan en forma suave a cero para no introducir discontinuidades en las fuerzas y es necesario reemplazarlas por un polinomio de tercer grado entre $r=4.1 \text{ \AA}$ y $4.16 \text{ \AA}$. Se exige continuidad en el punto de empalme y valor cero en $r=4.16 \text{ \AA}$ para la función y la derivada.

4.3. Dinámica Molecular

4.3.1. Introducción

La dinámica molecular es una técnica de simulación atomística que permite seguir el movimiento de los átomos en tiempo real. La técnica consiste básicamente en la resolución numérica de las ecuaciones de movimiento para un potencial

de interacción dado. Se pueden calcular magnitudes termodinámicas como la energía, la presión y la temperatura, y compararse con datos experimentales.

El algoritmo de dinámica molecular surge de la integración de las ecuaciones de movimiento por el método numérico de diferencias finitas. La forma habitual es usando el algoritmo de Verlet [11]. Fijando un intervalo de tiempo Δt , las coordenadas y las velocidades de los átomos en el tiempo $t+\Delta t$ se pueden predecir con las coordenadas de los átomos en el instante t y en $t-\Delta t$ y las aceleraciones correspondientes en t ,

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \Delta t^2 \mathbf{a}(t) \quad (4.11)$$

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (4.12)$$

Es importante notar que mientras la expresión para las coordenadas tiene un error del orden de Δt^4 , la expresión para las velocidades tiene un error del orden de Δt^2 , por lo tanto es esencial que el intervalo de tiempo sea lo suficientemente chico para asegurar la conservación de las constantes de movimiento, como por ejemplo, la energía total de un sistema aislado. Los valores típicos para Δt son del orden de 10^{-15} s (1 fs). La velocidad no interviene en el cálculo de las trayectorias de los átomos, solamente se usa para calcular la energía cinética de los átomos y la temperatura del sistema.

En la fig. 4.1 se muestra un diagrama esquemático que integra las etapas correspondientes a un ciclo de simulación de Dinámica Molecular Tight Binding (TBMD).

4.3.2. Simulación de la superficie experimental

Una simulación ideal de la superficie experimental requeriría una gran cantidad de átomos para que las capas atómicas suficientemente profundas tuvieran las mismas propiedades estructurales que el volumen del material, y para tener una superficie lo más extendida posible en las dimensiones que se repiten periódicamente. Por el número limitado de átomos que es factible simular, se deben hacer ciertas aproximaciones. Como el número de capas atómicas a



Figura 4.1: Diagrama de flujo del método de simulación de dinámica molecular tight binding.

considerar es limitado, las dos superficies en la dimensión libre se pueden acoplar y distorsionar el entorno de volumen en las capas atómicas internas. Una forma de disminuir este efecto es exigiendo que el slab tenga simetría de inversión, de manera que resultan dos superficies simétricas. Otra forma es pasivar los dangling bonds de una de las superficies y estudiar solo la otra. La pasivación se puede hacer con átomos de hidrógeno en el caso del silicio, pero implica la incorporación de un modelo de interacción entre los átomos de Si y H. La reconstrucción también pasiva la superficie pero solo parcialmente.

4.3.3. Optimización de estructuras

Frecuentemente se requiere guiar o dirigir la evolución del sistema de manera que se respeten ciertas condiciones de vínculo que restringen algunos grados de libertad del mismo. Estas condiciones se pueden establecer ya sea localmente o globalmente sobre la estructura. Si se conocen a priori algunos aspectos estructurales del sistema que deberían presentarse en la dinámica, es conveniente que los estados relacionados sean accesibles al sistema. Las estructuras de más baja energía son las de bajas temperaturas y las técnicas de optimización de estructuras sirven para encontrar las configuraciones de mínima energía a 0K.

El método que se utiliza en este trabajo para encontrar las configuraciones de mínima energía se llama *quenching* (templado o enfriamiento rápido). Este consiste en lo siguiente: dadas las coordenadas y velocidades de los átomos en t , se registra el signo del producto de cada componente de la aceleración por la componente correspondiente de la velocidad $a_i(t)v_i(t)$. Si es positivo o cero, el átomo se mueve en la dirección de la fuerza según el algoritmo de Verlet. Si es negativo, significa que el átomo se ha movido en sentido contrario a la fuerza, se retrocede a la posición anterior y se deja en reposo asignando valor cero a la velocidad. Esta técnica es muy eficiente para llevar el sistema al pozo de potencial más próximo a la configuración inicial, aunque no garantiza que sea el mínimo absoluto.

Cuando la superficie de potencial es complicada, se accede a diferentes mínimos locales que no son el mínimo absoluto, en este caso es útil realizar una

exploración empleando la técnica de recocido simulado (simulated annealing). Para esta técnica es necesario implementar una simulación de dinámica molecular a temperatura constante [11, 12], ya que consiste en aplicar varias veces el proceso de quenching a partir de estados accedidos a temperaturas relativamente altas luego de haber evolucionado durante algún tiempo.

4.3.4. Vínculo sobre un dímero

Para el estudio de las características finas asociadas con la asimetría de un dímero es necesario realizar la optimización de una serie de estructuras considerando una o varias inclinaciones del mismo. Pero esta optimización se hace mediante la aplicación de condiciones de vínculo, introduciendo multiplicadores de Lagrange [11]. La diferencia de altura Δz entre los átomos del dímero es la magnitud que describe la asimetría del mismo y la condición de vínculo debe ser aplicada sobre esta magnitud. Por lo tanto la optimización convencional se modifica manteniendo constante Δz , con lo cual la componente z de la fuerza que actúa sobre los dos átomos del dímero resulta:

$$F_z = \frac{F_{1z} + F_{2z}}{2} \quad (4.13)$$

De esta manera es posible estimar la energía de activación y la barrera de potencial del movimiento de balanceo dinámico (flipping) simulando el proceso con las sucesivas inclinaciones del dímero. En el flipping de un dímero los átomos intercambian la coordenada z , pasando por la configuración simétrica de igual altura, y la energía potencial describe una barrera entre dos mínimos de energía correspondientes a las dos posiciones de asimetría estables.

4.4. Cálculo de la energía de superficie

Una de las propiedades importantes para la caracterización de superficies es la energía de formación de las estructuras que se forman en las mismas. Para el cálculo teórico de esta propiedad es útil usar el método de simular la superficie

mediante un “slab” o supercelda, o sea, un sistema periódico en dos dimensiones y con un número suficiente de capas atómicas en la dirección z perpendicular. Para que esta aproximación sea aceptable, esta superestructura (slab) deberá tener el espesor suficiente de manera que sus dos superficies estén desacopladas. En general, la precisión en el cálculo de las propiedades de superficie siempre se puede mejorar incrementando el espesor, pero entonces la cantidad de átomos del sistema compromete la factibilidad de los cálculos de estructura electrónica de alta precisión. El método tight binding, con un hamiltoniano electrónico parametrizado y transferible a diferentes entornos, permite tratar una mayor cantidad de átomos que los métodos ab-initio, con una precisión aceptable.

Hay varias maneras de extraer la energía de superficie (E_s) a partir de la energía total del slab. Uno de los métodos más comunes, que utiliza el mejor valor calculado de la energía del silicio en el volumen, introduce un error computacional que se incrementa linealmente con el espesor del slab. Esto puede mejorarse si se logra consistencia entre los cálculos de energía en el volumen y en el slab. En la aproximación de la energía incremental [13] la energía en el volumen se obtiene realizando una serie de cálculos de energía de slabs con número creciente n de capas hasta que se alcance la convergencia con el nivel de precisión deseado. La energía de superficie calculada usando esta energía incremental convergida no dependerá del espesor del slab usado para calcularla.

4.4.1. Convergencia de la energía de superficie

La energía de superficie está dada por:

$$E_s(n) = \frac{1}{2}(E_n - N\epsilon_b) \quad (4.14)$$

donde E_n es la energía del slab de n capas, ϵ_b es la energía en el volumen por celda unidad del sólido infinito, y N es el número de átomos en el slab. El factor de $\frac{1}{2}$ considera las dos superficies experimentales simétricas del slab. Para un número suficientemente grande de capas, $E_s(n)$ convergerá a la energía de superficie del sólido semi-infinito.

Hay dos métodos típicamente usados para determinar E_s a partir de la ec. 4.14. Uno de los métodos utiliza el mejor valor calculado independientemente de la energía en el volumen y deberá ser sistemáticamente consistente con el cálculo de energía del slab. En la aproximación de la energía incremental [13], E_n es calculada al menos para dos valores consecutivos de n y la energía en el volumen se estima mediante la energía incremental $\Delta\epsilon(n) = \frac{1}{m}(E_n - E_{n-1})$, donde m es el número de átomos en una capa. Para una estimación precisa se deberá testear la convergencia del método, realizando una serie de cálculos de energía para slabs con número creciente n de capas hasta que se alcance la convergencia con el nivel de precisión deseado, debiendo obtener un interior de tipo bulk (volumen) para valores razonables de n . La energía incremental convergida representa la mejor aproximación a la energía en el volumen. Estos dos métodos que hemos descripto resultan equivalentes cuando la energía en el volumen calculada independientemente ϵ_b es precisamente igual a la energía incremental convergida $\Delta\epsilon$. Como la superficie de silicio (001) se caracteriza por la formación de dímeros, la energía de superficie específica (ϵ_s) (o densidad de energía de superficie) asociada con la reconstrucción de los dímeros en la superficie de silicio (001) se expresa o por dímero de la superficie o por unidad de área de la superficie.

4.4.2. Cálculo de la energía de formación de defectos

La energía asociada con las estructuras lineales de la superficie, tales como los escalones, esta dada por:

$$\lambda = \frac{E_n - N\epsilon_b - 2n_s\epsilon_s}{2n_\lambda} \quad (4.15)$$

donde ϵ_s es la energía de la superficie libre de defectos (ec. 4.14), n_s es el número de átomos o dímeros en la superficie, y n_λ es el número de segmentos unidad de longitud $2a$ en el borde del escalón. Usualmente la energía del escalón (λ) se expresa por unidad de longitud.

Bibliografía

- [1] F. H. Stillinger y T. A. Weber, Phys. Rev. B **31**, 5262 (1985).
- [2] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **56**, 632 (1986); Phys. Rev. B **37**, 6991 (1988).
- [3] R. Biswas y D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **55**, 2001 (1985).
- [4] B. W. Dodson, Phys. Rev. B **35**, 2795 (1987).
- [5] D. W. Brenner y B. J. Garrison, Phys. Rev. B **34**, 1304 (1986).
- [6] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, (1976).
- [7] C. Slater and G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [8] I. Kwon, R. Biswas, C. Z. Wang, K. M. Ho, and C. M. Soukoulis, Phys. Rev. B **49**, 7242 (1994).
- [9] C. Z. Wang, C. T. Chan, and K. M. Ho, Phys. Rev. B **39**, 8586 (1989).
- [10] C. Z. Wang, B. C. Pan, and K. M. Ho, J. Phys. Condens. Matter **11**, 2043 (1999).
- [11] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press: Oxford), 1987.
- [12] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, J. Chem. Phys. **81**, 3684 (1984).
- [13] J. C. Boettger, Phys. Rev. B **49**, 16 798 (1994).

Capítulo 5

Resultados

5.1. Geometría de las superceldas

Las superceldas son láminas, por lo tanto tienen dos superficies, y se les impone la condición de simetría de inversión. La estructura se optimiza en el cálculo, obteniéndose las diferentes dimerizaciones de la superficie que se encuentran experimentalmente. Se aplican condiciones periódicas en dos dimensiones y se deja libre la dirección z .

Para introducir los defectos en las capas superficiales limpias, se eliminan átomos de silicio, quedando las capas incompletas. Para construir un escalón, se eliminan casi la mitad de los átomos en una capa quedando expuestas dos terrazas, la capa incompleta es la terraza superior y la porción expuesta de la siguiente capa es la terraza inferior.

En la siguiente tabla se especifica la geometría de las estructuras de supercelda que modelan cada tipo de defecto:

Tabla 5.1: Geometría de las superceldas utilizadas en este trabajo. Se aplican condiciones periódicas en dos dimensiones y hay dos superficies con simetría de inversión. El escalón B tiene menor número de átomos de superficie, la existencia de este tipo de borde consume cuatro átomos en la superficie de la supercelda utilizada en este trabajo.

estructura	nro.capas	nro.átomos capa del volumen	nro.átomos tza.superior	nro.átomos tza.inferior
superficie limpia	16	16	-	-
vacancia de dímero	12	64	-	-
escalón A (S_A)	12	28	16	12
escalón B (S'_B)	12	32	20	8
escalón B (S_B)	12	40	20	16

La supercelda que modela el silicio en el volumen, con la estructura cristalina del diamante, repite una celda cúbica convencional de $5.453 \text{ \AA}$ de longitud de arista, y la distancia entre átomos primeros vecinos es de $2.36 \text{ \AA}$. La estructura de supercelda consta de 12 capas de 16 átomos, con la dirección cristalográfica [001] orientada paralelamente al eje z , y la dirección [110] paralelamente al eje x . Esta estructura se somete a condiciones periódicas en las tres dimensiones y se diagonaliza solamente en el punto $\mathbf{k}=0$ para comparar con los cálculos de superficies.

Para el cálculo con el método LAPW se adoptó la estructura atómica obtenida de un proceso de relajación hasta 0K empleando la técnica de dinámica molecular tight binding. La geometría de la celda consiste de 2 átomos por capa y 12 capas.

5.2. Propiedades de la superficie

5.2.1. Densidad de estados

En esta sección se analizan las densidades de estados (DOS) calculadas con TB y LAPW de un átomo de silicio en el volumen y en la superficie, considerando

en este último sistema las diferentes reconstrucciones de los dímeros e incluso la superficie no reconstruida. En todas las figuras de DOS la abscisa es la energía en unidades de eV, y el origen de las energías es el nivel de Fermi (último nivel ocupado). El eje z es el perpendicular a la superficie.

En la fig. 5.1a se observa que los cálculos tight binding predicen un gap de energía para el silicio en el volumen de ~ 1 eV, en buen acuerdo con el valor experimental. Estos cálculos, como ya se dijo, fueron realizados solamente para el punto Γ ($\mathbf{k}=0$) en el espacio recíproco y en una celda de 192 átomos y por ese motivo hay tan pocos niveles de energía en este dibujo. En la fig. 5.1b correspondiente a la superficie (1x1), la celda tiene periodicidad bidimensional y consta de 16 capas y 16 átomos por capa. Al no estar reconstruida se observan estados de superficie en toda la región del gap del silicio. Los estados ocupados cercanos al nivel de Fermi son predominantemente de carácter pz (banda de estados π), y en el gap del silicio predominan estados vacíos de carácter px y py (dirección [110]). Esto implica que el modelo tight binding predice que los "dangling bonds" están bien orientados en la dirección [001] en los átomos más altos de la superficie, y que se forma una banda de estados π^* en la dirección [110]. Estos estados π^* representan la fuerza impulsora que tiende a llevar el sistema hacia la dimerización.

En la fig. 5.2a la DOS del silicio en el volumen calculada con 1000 puntos $\mathbf{k}$ en la celda unidad elemental, por el método LAPW, da el gap más chico, casi la mitad del valor que predice TB. Esta subestimación del gap es un defecto sistemático de la aproximación LDA, usada en el LAPW, y se debe a que el método solo ajusta autoconsistentemente la densidad electrónica de los estados ocupados. En la fig. 5.2b, según el LAPW la superficie (1x1) es metálica, presentando muy cerca del nivel de Fermi estados mezcla de carácter px, py, y pz, predominando pz en los estados ocupados, y px y py en los estados vacíos. En la fig. 5.3 se muestra la DOS tight binding para la superficie con dímeros simétricos (sin buckling) en un ordenamiento p(2x1). Se puede observar que el nivel de Fermi se encuentra en una banda de estados de superficie parcialmente llena, esto implica que tight binding predice que tal superficie es metálica.

Para la reconstrucción p(2x1) con buckling los cálculos tight binding se hicieron con una supercelda de 16 capas de silicio y 16 átomos por capa. Se obtuvo un

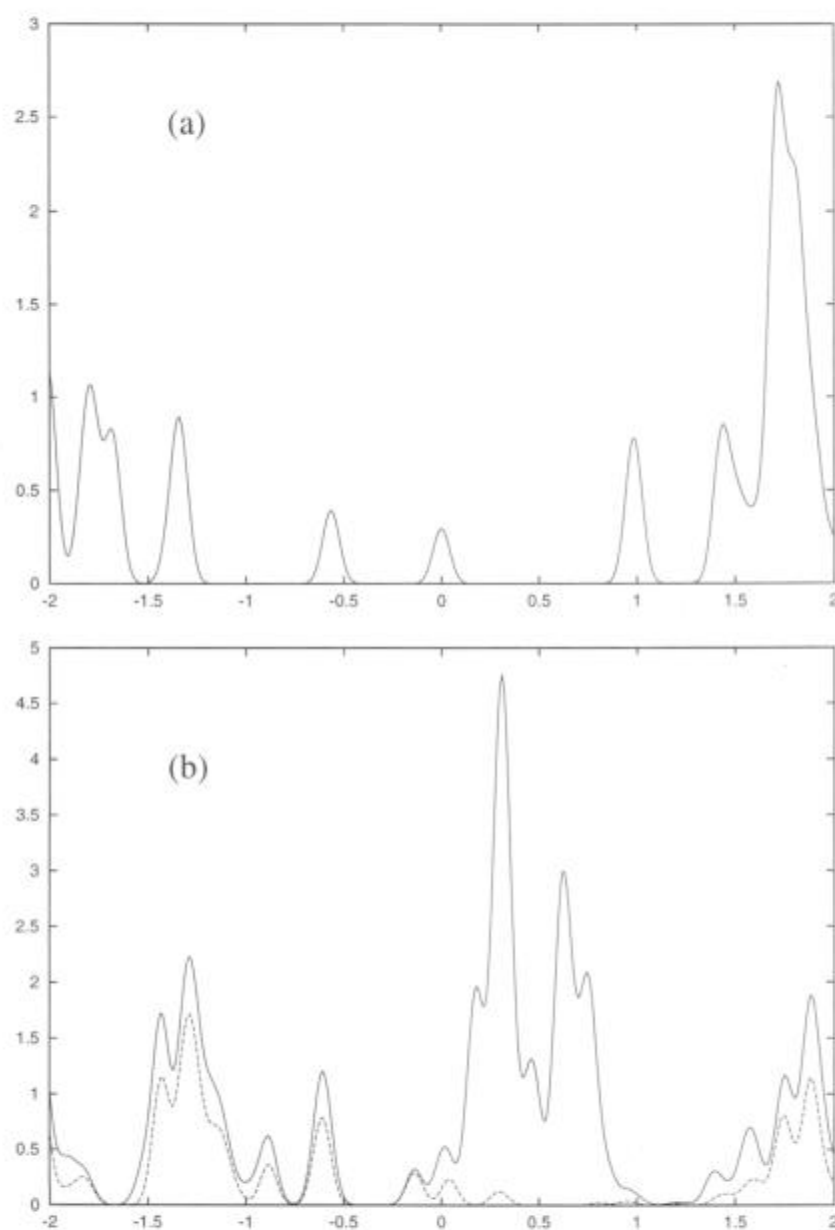


Figura 5.1: Densidad de estados de un átomo de silicio a) en el volumen y b) en la superficie Si(001) no reconstruida (1x1), calculada con tight binding. La línea punteada en b) corresponde a la DOS parcial p_z .

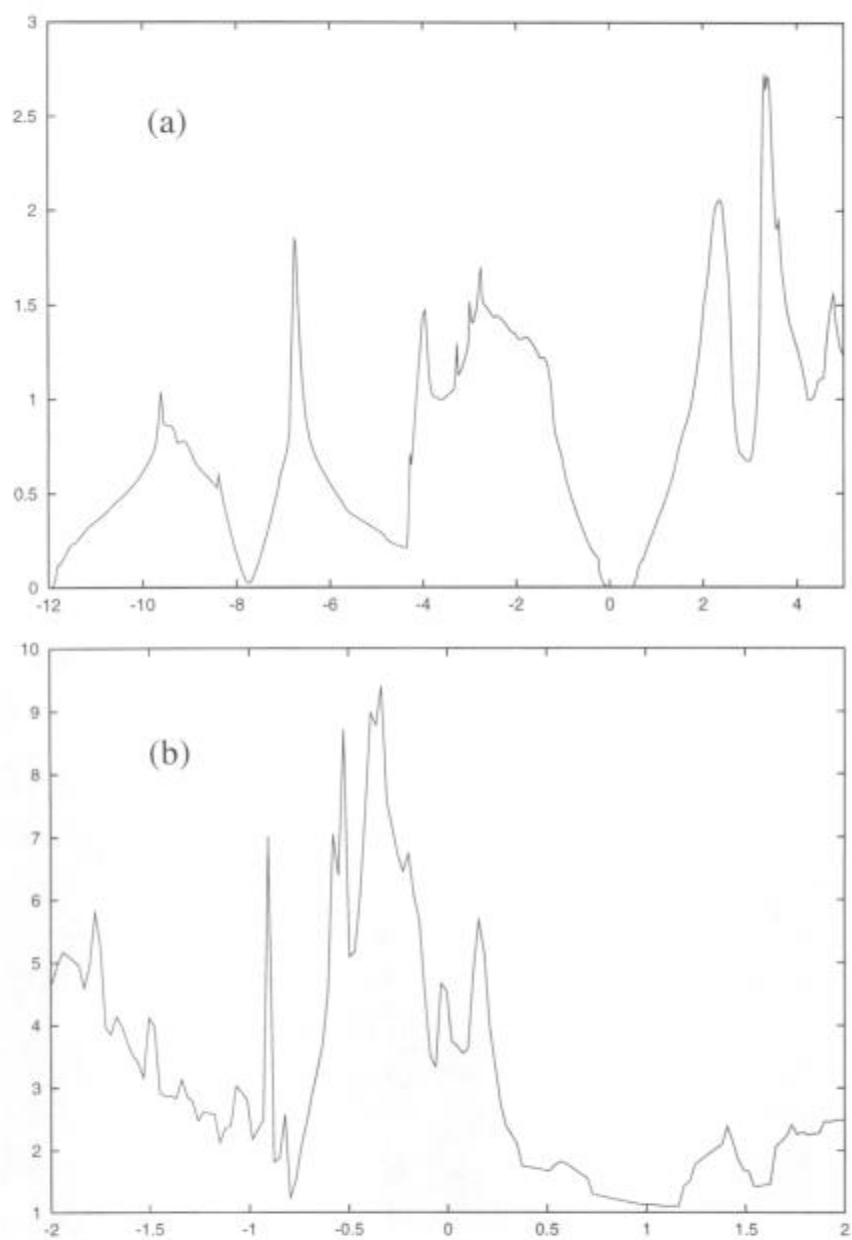


Figura 5.2: Ídem a la figura anterior pero en este caso calculada por el método LAPW.

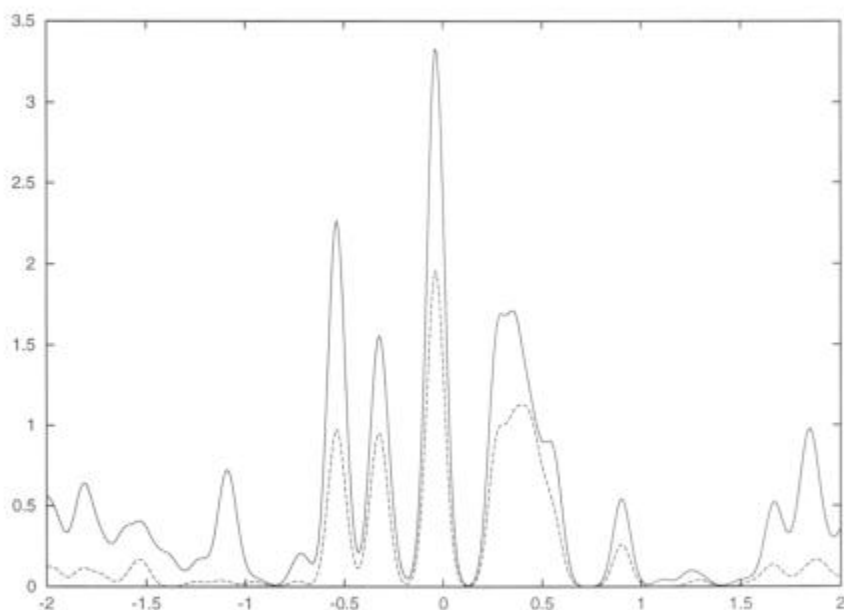


Figura 5.3: Densidad de estados tight binding de los átomos de un dímero simétrico en la superficie Si(001) con ordenamiento $p(2 \times 1)_{sim}$. La línea continua corresponde a la DOS total y la línea punteada a la DOS parcial pz.

gap de energía de ~ 0.6 eV (0.8 eV), y para la $c(4 \times 2)$ de ~ 0.8 eV (1.4 eV). (los valores entre paréntesis se refieren a la separación efectiva entre picos). Tight binding también predice mejor que LAPW el gap de estas superficies. En ambas reconstrucciones la densidad de estados de un dímero asimétrico exhibe predominantemente estados de superficie de carácter pz en el borde inferior y superior del gap, con diferente localización electrónica entre los átomos del dímero. Esto indica una transferencia de carga electrónica entre los átomos del dímero asimétrico que está asociada a esta misma asimetría. Los estados de superficie del último pico DOS ocupado se localizan predominantemente en el átomo más alto del dímero y se visualizan con voltajes túnel negativos, y los estados de superficie del primer pico DOS vacío se localizan en el átomo más bajo y se visualizan con voltajes túnel positivos, ver fig. 5.4.

En la fig. 5.5a se muestra la DOS equivalente, calculada con LAPW, que no exhibe un gap o este es demasiado chico. Para este cálculo la supercelda tenía 12 capas de espesor y solamente 2 átomos por capa en la celda unidad. No se buscó el

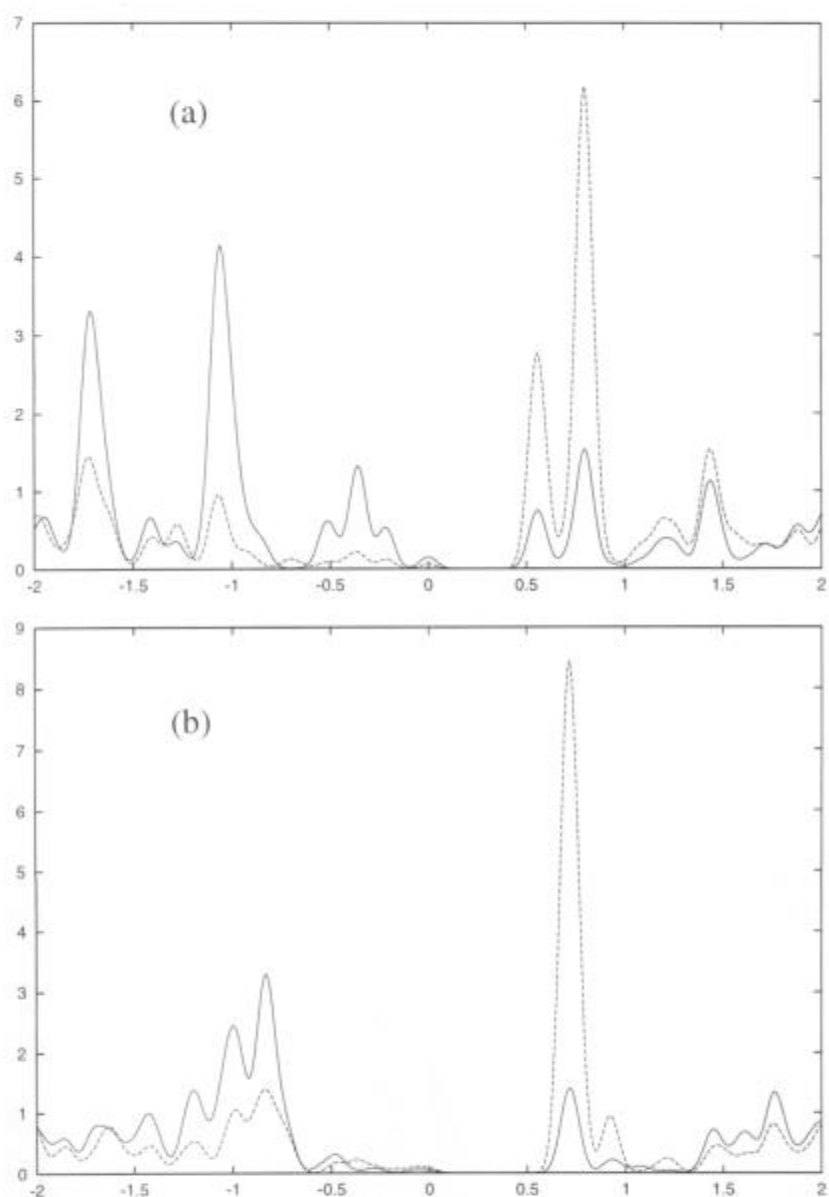


Figura 5.4: Densidad de estados tight binding de los átomos de un dímero asimétrico en la superficie Si(001) con diferentes reconstrucciones: a) p(2x1) y b) c(4x2). La línea continua y la línea puntada corresponden respectivamente al átomo más alto y más bajo del dímero asimétrico.

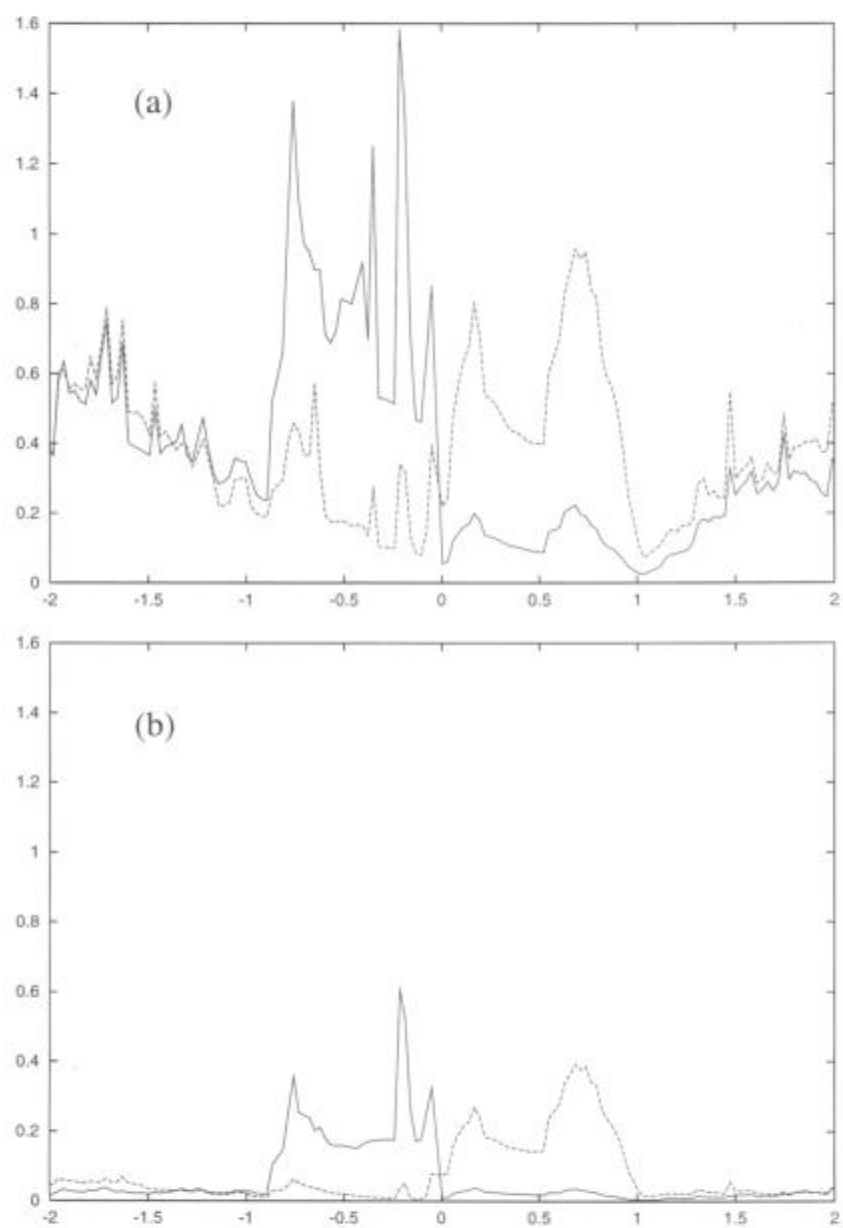


Figura 5.5: Densidad de estados LAPW de los átomos de un dímero asimétrico en la superficie Si(001)-p(2x1)_{asim}. Se grafica a) la DOS total y b) la DOS parcial pz.

mínimo de energía con este método por ser muy costoso computacionalmente, se usó la geometría que da la menor energía con el método tight binding. Esto podría ser una fuente de error, pero como ya dijimos los gaps muy chicos son un defecto conocido de la aproximación LDA. Se observa también el predominio de los estados de superficie de carácter pz cerca del nivel de Fermi, fig. 5.5b, hay un poco de px pero este carácter predomina en los estados vacíos más allá de +1 eV. Esto también puede verse en la fig. 5.4.

5.2.2. Cálculo de la energía de superficie

Cuando la supercelda no tiene un número de capas suficientemente grande existe una interacción entre las dos superficies, afectando el cálculo de la energía de superficie. En esta sección calculamos la energía de superficie empleando distintos métodos y estudiamos como se comporta la misma con el espesor de la supercelda.

La energía del silicio en el volumen ϵ_b que resulta del cálculo de estructura electrónica tight binding es de -4.6455 eV/átomo. La energía de las capas intermedias de la supercelda ϵ'_b debería converger asintóticamente hacia el valor de la energía del silicio en el volumen para mayores tamaños de la misma. En la tabla 5.2 mostramos la energía del silicio en estas capas en dos superceldas de diferente tamaño. Como se puede ver, los valores se desvían bastante de ϵ_b , alrededor de 4 meV/átomo. Esta desviación puede ser sistemática, cuyo origen puede ser la interacción entre las dos superficies antisimétricas y/o el cálculo de estructura electrónica realizado solo para el punto Γ .

Tabla 5.2: Energía de las capas intermedias ϵ'_b de superceldas con superficies reconstruidas p(2x1) y c(4x2). Los valores de energía se expresan en unidades de eV/átomo.

nro. de capas	p(2x1)	c(4x2)
12	-4.6482	-4.6480
20	-4.6487	-4.6485

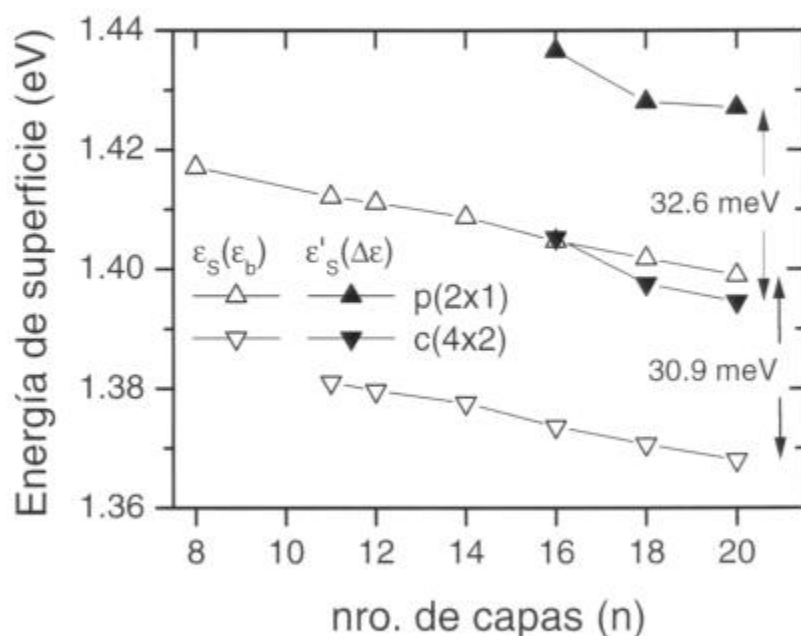


Figura 5.6: Energía de superficie de las reconstrucciones c(4x2) y p(2x1) calculada por los métodos tradicional y no convencional, en función del espesor de la celda.

En la fig. 5.6 se muestra la energía de superficie de las principales reconstrucciones de la superficie Si(001) calculada de dos formas [1] (ver la sección 4.4.1 en el capítulo 4). La forma tradicional (o convencional), $\epsilon_s(\epsilon_b)$, usa el valor de la energía del silicio en el volumen calculado independientemente, y la forma no convencional, $\epsilon'_s(\Delta\epsilon)$, usa la convergencia de sucesivas energías incrementales que se obtienen al aumentar el espesor de la supercelda. Se puede ver que la energía de superficie calculada por el método no convencional es sistemáticamente mayor que la del método tradicional. La razón nuevamente podría ser que el cálculo de la energía se hace solamente para el punto Γ . También se puede observar como la energía disminuye con el número de capas, y que resultaría necesario incrementar aún más el número de capas para obtener un valor asintótico independiente del tamaño de la supercelda. Sin embargo, ya en la etapa intermedia de la convergencia, los métodos parecen concordar en la diferencia energética entre las reconstrucciones comparadas. Mientras los valores absolutos dependen del número de capas, el valor relativo entre las mismas resulta invariable.

La energía de superficie de la reconstrucción $c(4 \times 2)$ es siempre menor que la energía de la reconstrucción $p(2 \times 1)$, con una diferencia de 32 meV/átomo aproximadamente (ver fig. 5.6). Por lo tanto el método tight binding predice que la reconstrucción $c(4 \times 2)$ corresponde al estado fundamental de la superficie de silicio (001).

Otra forma de calcular la energía de superficie es tomando como referencia la energía promedio de la capa más interna de la supercelda, $\epsilon'_s(\epsilon'_b)$. Para hacer este cálculo se requiere la información energética local de todos los átomos de la supercelda resultante del cálculo de estructura electrónica tight binding. La energía de superficie parece converger más rápidamente con este método, a partir de un cierto tamaño de supercelda (16 capas) la energía absoluta comienza a converger a un valor un poco mayor que el de los dos métodos anteriores, pero la diferencia energética entre las dos reconstrucciones es casi igual, 33 meV/átomo. Podría decirse que con este método se logra independizar el cálculo de la energía de superficie de la influencia sistemática de la interacción entre las superficies, usando una supercelda con un número no muy grande de capas.

En la tabla 5.3 se puede ver la energía de superficie calculada por los tres métodos para las reconstrucciones $p(2 \times 1)$ y $c(4 \times 2)$. Con el potencial tight binding utilizado en este trabajo, el cálculo de la diferencia de energía entre las dos reconstrucciones resulta independiente del método empleado.

Este resultado indica que la distorsión de la red solo afecta a las capas superficiales, que difieren estructural y electrónicamente entre sí en ambas reconstrucciones de dímeros asimétricos, y que las capas más profundas son muy semejantes entre sí.

Tabla 5.3: Comparación de la energía de superficie que resulta de los tres métodos de cálculo para las reconstrucciones $p(2 \times 1)$ y $c(4 \times 2)$. Los valores de energía están en unidades de eV/átomo y la supercelda es de 20 capas.

fase	$\epsilon_s(\epsilon_b)$	$\epsilon'_s(\Delta\epsilon)$	$\epsilon'_s(\epsilon'_b)$
$p(2 \times 1)$	1.399	1.427	1.431
$c(4 \times 2)$	1.368	1.394	1.398

Tabla 5.4: Energía de superficie $\epsilon_s(\epsilon_b)$ de las reconstrucciones de la superficie (001) del silicio, para una supercelda de 16 capas y 16 átomos por capa, calculados con la energía de volumen obtenida independientemente.

fase	energía de la supercelda [eV/átomo]	energía de superficie [eV/dímero]	relativa [meV/dímero]
p(2x1) _{sim}	-4.44813	3.15784	410
p(2x1) _{asim}	-4.46991	2.80937	62.1
p(2x2)	-4.47371	2.74855	1.26
c(4x2)	-4.47379	2.74729	0

En la tabla 5.4 se muestran las energías de superficie de otras reconstrucciones de los dímeros junto con las dos más importantes analizadas anteriormente. El modelo tight binding predice que la reconstrucción p(2x2) solo difiere en 1.26 meV por dímero respecto de la c(4x2), y que la reconstrucción p(2x1)_{sim} con los dímeros simétricos es muy energética. Se podría afirmar que lejos de los defectos y los escalones, los dímeros son asimétricos, y que a muy bajas temperaturas la superficie prefiere las reconstrucciones c(4x2) o p(2x2) que son las de más baja energía. Todos los valores de la tabla 5.4 reproducen los calculados en la tesis doctoral de la Dra. Chu Chun Fu. En adelante, cuando mencionemos la reconstrucción p(2x1) nos referiremos solamente a dímeros asimétricos.

5.2.3. Evidencia experimental de la existencia de dímeros asimétricos

En la fig. 5.7 se muestra el espectro de transmisión túnel (STS) en los dímeros de la superficie de silicio (001) a diferentes temperaturas. El mismo se obtuvo a partir de la medición de curvas de corriente vs. voltaje (I-V), posicionando la punta STM a una altura o separación típica especificada por un voltaje fijo y una corriente fija, de las cuales se deriva el espectro mediante $\frac{(dI/dV)}{(I/V)}$. Estos espectros representan una aproximación de la densidad de estados electrónicos local de la superficie. Como observan los autores, estos espectros están compuestos de tres picos característicos en -0.5, +0.6, y 1.3 V. Según estos experimentos, el espectro

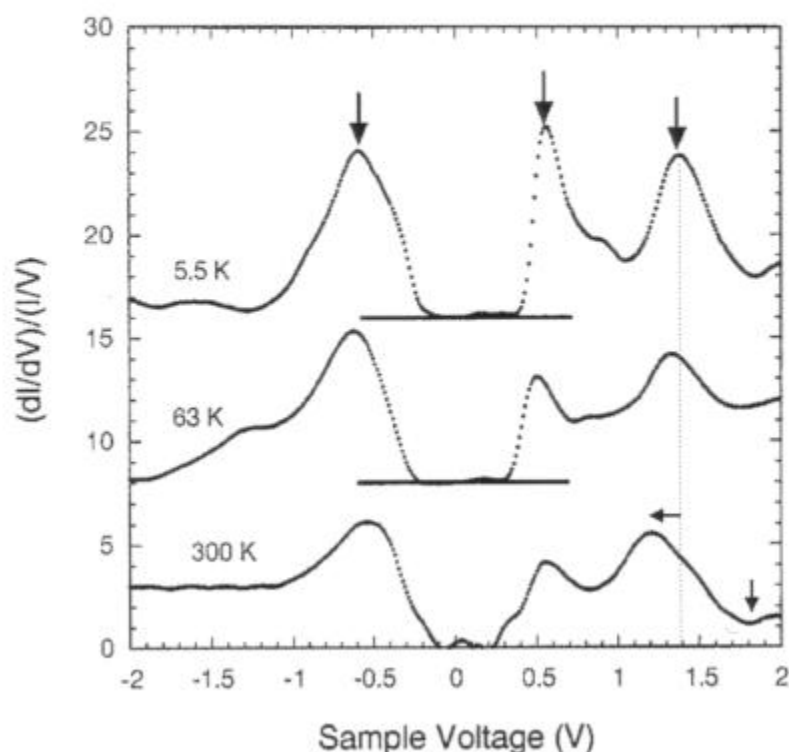


Figura 5.7: Espectros de transmisión túnel (STS) experimentales de la superficie de silicio (001) a diferentes temperaturas. Cada espectro se derivó de un promedio de cinco señales I-V características sobre la superficie. La punta STM se fija a un voltaje de 1.5 V y a una corriente de 100 pA. Los mismos fueron extraídos de Phys. Rev. B **61**, R5078 (2000).

STS sobre un dímero sufre alteraciones por efecto de la temperatura. Al calentar hasta la temperatura ambiente, desde 5.5K a 300K, la densidad de estados en los picos sufre una disminución de casi el 30 %, en particular el segundo pico es el más afectado con una atenuación de casi el 55 %, además el tercer pico presenta un corrimiento hacia voltajes menores desde +1.4 a +1.2 V, y el gap de energía disminuye. En efecto, el segundo pico de estados vacíos invierte la relación de altura con respecto al primer pico de estados ocupados y el tercero de estados vacíos. Yokoyama y Takayanagi, quienes obtuvieron estos espectros, advierten un comportamiento anómalo por la reactivación o reexcitación del movimiento de flip-flop de dímeros asimétricos a 5K. Ellos arriesgan una posible explicación

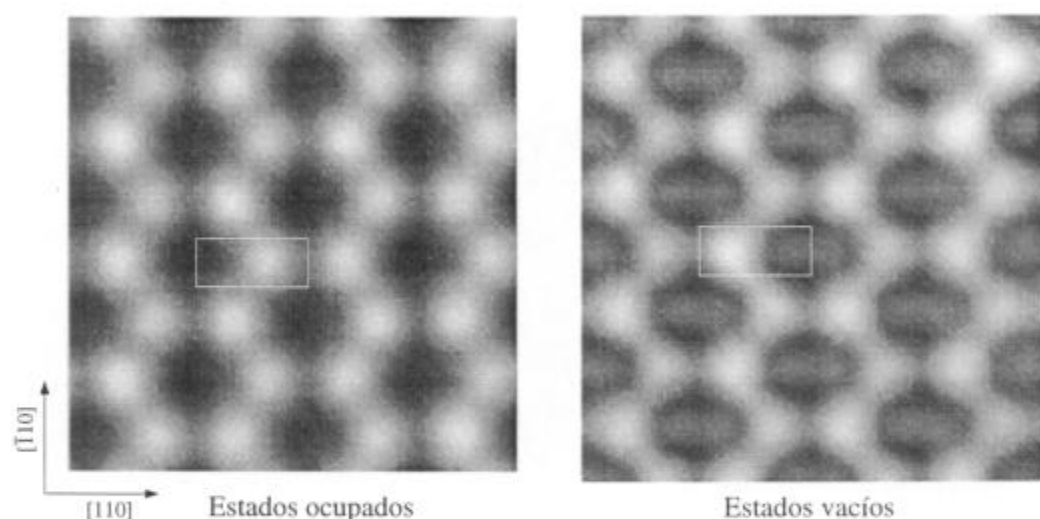


Figura 5.8: Imágenes STM experimentales de alta resolución de estados ocupados y vacíos de dímeros asimétricos con reconstrucción $c(4 \times 2)$. Las mismas fueron obtenidas a una temperatura de 63K. El voltaje túnel es de -1 V (ocupados) y $+1$ V (vacíos), y la corriente túnel es de 100 pA. Se indica con un rectángulo uno de los dímeros. Experimentos extraídos de Phys. Rev. B **61**, R5078 (2000).

argumentando de que se debe a la reducción de la barrera de potencial asociada a la asimetría del dímero originada por los efectos del potencial anarmónico en las capas de la subsuperficie a muy baja temperatura. La anarmonicidad del potencial es responsable del coeficiente de expansión térmica negativo entre 20-120K de temperatura y casi nulo por debajo de 20K, para el silicio en volumen.

En la fig. 5.8 se muestran imágenes STM de estados ocupados y vacíos de la superficie de silicio (001) obtenidas a una temperatura de 63K. Los autores, Yokoyama y Takayanagi, afirman que a esta temperatura cesa mayormente el movimiento de flip-flop, observándose una clara y completa reconstrucción $c(4 \times 2)$. La fase del patrón zig-zag a lo largo de las cadenas de dímeros cambia en 180° cuando se invierte la polaridad del voltaje túnel. Las imágenes de estados ocupados exhiben los átomos más altos, y las de estados vacíos exhiben los átomos más bajos de los dímeros asimétricos.

5.2.4. Imágenes TB-STM y LAPW-STM de un dímero asimétrico

En esta sección se muestran imágenes calculadas mediante dos modelos de STM para un dímero asimétrico. Estos modelos de STM se basan en dos métodos de cálculo de estructura electrónica, LAPW y Tight Binding (TB).

En la fig. 5.9 se muestran curvas de densidad local constante sobre un dímero asimétrico, calculadas con el modelo TB-STM para las dos polaridades del voltaje túnel. Se grafica $\rho(V, \mathbf{r}_0) = \sum_i \rho_i(V, \mathbf{r}_0)$, donde $\mathbf{r}_0$ es la posición de la punta en una línea de barrido sobre la superficie y V es el voltaje túnel, ver en el capítulo 3 la sección 3.6.1. Simultáneamente también se presentan los cálculos para los estados electrónicos obtenidos mediante el método LAPW empleando el modelo de STM de Fuhr. Se ve que si se utilizan los estados electrónicos del LAPW se visualizan más los detalles geométricos del dímero, pero con el modelo TB-STM se describen correctamente los rasgos generales que se ven con el modelo LAPW-STM.

La altura STM de estados ocupados, es decir para voltajes túnel negativos, refleja bien las características asimétricas del dímero, donde las posiciones STM más elevadas corresponden al átomo más alto, reflejando predominantemente los estados electrónicos de superficie ocupados de este átomo. El modelo LAPW-STM da una variación de altura más suave en la zona del átomo más bajo, de manera que esta zona de menor altura STM se ve menos oscurecida en la imagen, marcando apenas este átomo. En las figs. 5.10a,b y 5.11a,b se muestran las respectivas imágenes STM que representan una vista superior de los perfiles de altura STM, se puede apreciar como la localización de la región más brillante distingue la posición del átomo más alto del dímero.

Para los estados vacíos, es decir para voltajes túnel positivos, en contraste con lo visto para los estados ocupados, la imagen STM se ve más extendida sobre la longitud el dímero y la asimetría es apenas visible, ver fig. 5.11c,d, que también se puede apreciar viendo el perfil de altura STM en la fig. 5.9b. Se reflejan los estados electrónicos de superficie vacíos de ambos átomos con una pequeña asimetría en el sentido contrario a la del dímero, es decir que las posiciones de mayor altura

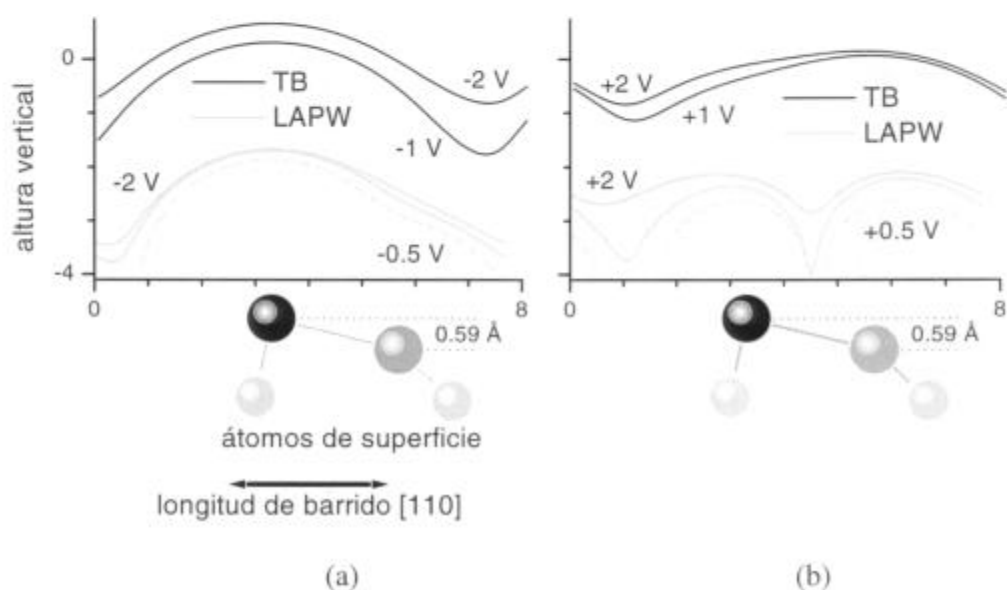


Figura 5.9: Altura de densidad local constante (sección transversal de la imagen STM de corriente constante) para a) estados ocupados y b) estados vacíos, resultante de los modelos LAPW-STM y TB-STM sobre un dímero asimétrico en la reconstrucción $p(2 \times 1)$. Se indica el voltaje túnel correspondiente a cada imagen y se asocia la vista transversal en escala con las mismas. El eje x coincide con una de las líneas de barrido STM, de una familia de líneas en la dirección $[110]$.

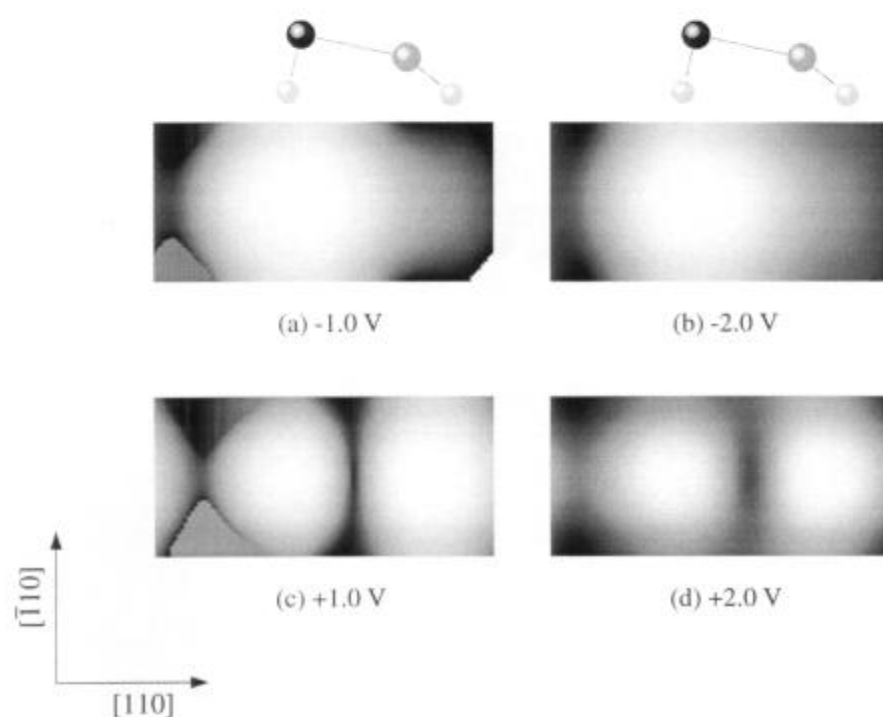


Figura 5.10: Vista superior de imágenes STM de estados ocupados y vacíos obtenidos con LAPW sobre un dímero asimétrico en la reconstrucción $p(2 \times 1)$. Se indica el voltaje túnel correspondiente y se asocia la vista transversal del dímero en la posición correspondiente en la dirección de barrido $[110]$.

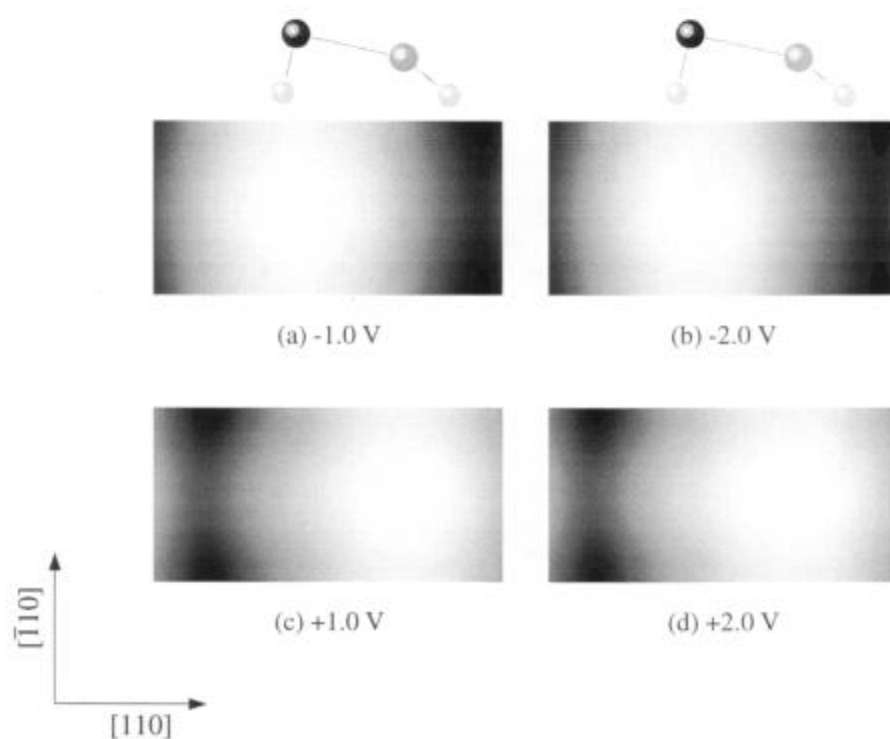


Figura 5.11: Vista superior de imágenes STM de estados ocupados y vacíos obtenidos con tight binding sobre un dímero asimétrico en la reconstrucción $p(2 \times 1)$. Indicaciones ídem a la fig. 5.10.

STM o de mayor brillo corresponden al átomo más bajo del dímero.

Las imágenes calculadas con el modelo LAPW-STM presentan una depresión en la zona intermedia del dímero, separándolo en dos zonas localizadas, una sobre cada átomo. En la fig. 5.10c,d se muestra la vista superior de estas imágenes donde se pueden ver dos regiones brillantes separadas, una sobre cada átomo. En la fig. 5.10c, obtenida con un bajo voltaje túnel, se puede apreciar una leve asimetría, aunque en sentido contrario a la del dímero. Para un voltaje más alto (+2 V), ver la fig. 5.10d, el dímero tiene una apariencia más simétrica. Muchos experimentos STM en la literatura han sido realizados con voltajes túnel de 2 V a 2.5 V y en estos se observan dímeros simétricos. El modelo TB-STM no presenta aquella depresión, posiblemente por la forma como trata la variación espacial de los orbitales de superficie en la zona de decaimiento. Se considera como esféricamente simétrica alrededor de cada átomo, a lo que se agrega una pérdida de resolución atómica al alejarse de la superficie. En el modelo LAPW-STM se resuelve autoconsistentemente la densidad electrónica, y se considera la forma espacial de los orbitales electrónicos, de modo que las dos protuberancias brillantes que se observan en las imágenes STM de estados vacíos simplemente están reflejando la forma espacial de aquellos orbitales.

En resumen, el modelo TB-STM describe adecuadamente para nuestros propósitos la asimetría en las imágenes de los dímeros, ver fig. 5.9, en consistencia con el modelo LAPW-STM, aunque presenta una ligera desviación sistemática debida posiblemente a la sobreestimación de la transferencia de carga electrónica del modelo tight binding, de manera que se ve más oscurecida la región de menor altura STM sobre el átomo más alto. En la fig. 5.11c,d se muestra la vista superior de las imágenes TB-STM, y se puede apreciar como la localización de la región más brillante distingue la posición del átomo más bajo del dímero, al revés que en el caso de las imágenes de estados ocupados. Para voltajes túnel positivos altos, alrededor de +2 V a +2.5 V, la imagen es más simétrica sobre el dímero, es decir que mientras mayor sea el voltaje más simétrico se verá el dímero.

5.3. Defectos en la superficie

5.3.1. Energía de formación de vacancias y escalones

En el proceso de crecimiento homoepitaxial de capas delgadas de silicio, intrínsecamente están presentes estructuras escalonadas y defectos puntuales tales como vacancias. Los bordes de escalón y las vacancias actúan como sumideros, ya que las especies adsorbidas difunden sobre la superficie y finalmente se adhieren a estas estructuras en las posiciones favorables energéticamente. Hay dos clases de escalones, tipo A y tipo B. Cuando el borde del escalón es heterogéneo combinando ambos tipos, está presente también la influencia de las esquinas. Las especies que difunden lo hacen con mayor facilidad (o velocidad) a lo largo de las filas de dímeros y prefieren adherirse a los bordes del escalón de tipo B que tienen los dímeros en la terraza superior paralelos al borde. En el proceso de crecimiento de las capas la morfología del borde en el frente de avance indica tal preferencia de un borde sobre el otro. La energía de formación de los bordes de escalón debe vincularse con su morfología independientemente de la presencia de las esquinas y por ese motivo estudiamos la energética despreciando esos efectos. Las vacancias están siempre presentes en las superficies experimentales y son difíciles de eliminar debido a que son muy estables.

En la tabla 5.5 se presentan datos experimentales de la energía de formación de los escalones de la superficie Si(001). Se puede observar que en todas las mediciones experimentales el escalón A resulta más estable que el escalón B, y además que todos los valores son positivos indicando que la energía de la superficie aumenta cuando se forma un escalón.

Los calculos de energía de formación de la vacancia de dímero y los escalones A y B realizados con el modelo tight binding son resumidos en la tabla 5.6.

La mínima energía de formación calculada del escalón A da negativa (ver tabla 5.6. Esto parece raro, ya que al ser un defecto se presume que debe ser menos estable que la superficie perfecta. Otros cálculos como el de Schofield *et al.* [2] también obtienen este resultado anómalo aunque los valores de energía les dan negativos no solo para el escalón A sino también para el escalón B. En nuestro

Tabla 5.5: Energía de formación experimental de los escalones A y B.

		S_A [eV/2a]	S_B [eV/2a]
Swartzentruber <i>et al.</i>	1990	0.056	0.18
Zandvliet <i>et al.</i>	1992	0.052	0.12
Pearson <i>et al.</i>	1995	0.064	
Bartelt and Tromp	1996	0.056	0.14
Laracuente and Whitman	2000	0.060	0.12

Datos extraídos de H. J. W. Zandvliet, Rev. Mod. Phys. **72**, 593 (2000); $a=3.84 \text{ \AA}$

Tabla 5.6: Energía de formación de la vacancia de dímero y los escalones A y B calculada con el potencial tight binding. La estructura se describe dando la reconstrucción de los dímeros en la superficie, y las características de asimetría de los dímeros del borde superior. En el escalón A la fase del zig-zag del borde superior se define respecto de las cadenas de la terraza inferior. En la vacancia se describen además los reenlaces. Se lista en orden decreciente en energía.

defecto	terrace	borde	[eV/dímero]	[eV/2a]
escalón B no reenlazado	p(2x1)	asimétrico	2.12	0.274
	c(4x2)	asimétrico	2.03	0.263
	c(4x2)	simétrico bajo	2.02	0.261
escalón B reenlazado	c(4x2)	simétrico alto	1.70	0.220
	c(4x2)	asimétrico	1.22	0.158
	c(4x2)	simétrico bajo	0.97	0.126
vacancia de dímero	c(4x2)	asimétrico reenlace simple	1.86	-
	c(4x2)	simétrico bajo reenlace doble	1.34	-
	c(4x2)	asimétrico reenlace doble	0.80	-
escalón A	p(2x1)	-	0.18	0.024
	c(4x2)	zig-zag en contrafase	0.001	0.0002
	c(4x2)	zig-zag en fase	-0.01	-0.001

Las cantidades de referencia son $\gamma=1.368 \text{ eV/átomo}$ [c(4x2), 10 capas de profundidad] y $a=3.86 \text{ \AA}$

caso puede deberse al tamaño insuficiente de la terraza superior que tiene una longitud de $4a$ en la dirección $[110]$, de manera que las dos únicas cadenas de dímeros de la terraza superior forman parte de los bordes del escalón, y la interacción entre estos bordes resulta ser importante. La energía de formación del escalón A con zig-zag en contrafase es positiva pero muy pequeña, casi del mismo orden de magnitud que la precisión de cálculo. De todos modos se ve en la tabla 5.6 que la energía de formación del escalón A es mucho menor que la del escalón B, en acuerdo con los resultados experimentales de la tabla 5.5. El cálculo de la energía de formación del escalón B da $0.13 \text{ eV}/2a$, que es un valor muy parecido al experimental que está entre $0.12\text{-}0.18 \text{ eV}/2a$. Otro resultado importante es que el escalón B reenlazado es siempre de menor energía de formación que el no reenlazado, y con respecto a la vacancia de dímero es del mismo orden. La vacancia de mínima energía es de menor energía que cualquier forma del escalón B reenlazado.

El escalón B reenlazado de mínima energía de formación es el que tiene el borde con dímeros simétricos bajos, y el de mayor energía es el que tiene los dímeros simétricos altos. Los bordes con dímeros asimétricos son casi degenerados en energía y los valores están entre los correspondientes a dímeros simétricos.

En la próxima sección se describen los experimentos de STM de la superficie Si(001) desde la literatura reciente con especial interés sobre los defectos que presenta. Luego se exponen las imágenes STM generadas con el modelo TB-STM y se comparan con las experimentales, intentando dilucidar la estructura con las que más se aproximan a las características descritas o que mejor se comparan. Se analizan los casos de la superficie libre de defectos, con vacancias de dímero, y con escalones.

Muchos experimentos de STM han sido realizados a temperatura ambiente. Esto es un inconveniente ya que no son directamente comparables con nuestras simulaciones a 0K. Los experimentos STM de los últimos años se están realizando a muy baja temperatura y hay mucha controversia acerca de las características asimétricas de los dímeros, ya que aún no se sabe bien si en las mediciones existen efectos extrínsecos debido a la interacción entre la punta y los dímeros de la superficie. Según estos experimentos los dímeros tienen apariencia simétrica,

similar a lo que se ve a temperatura ambiente. Las imágenes STM simuladas a 0K deberían ser parecidas a estas imágenes experimentales a muy baja temperatura. No vamos a adelantar hipótesis sobre estos resultados experimentales, solamente comentaremos su existencia y describiremos algunos aspectos no controversiales que están fuera de la discusión, que pueden parecerse a las imágenes calculadas.

5.3.2. Superficie con una vacancia de dímero

5.3.2.1. Resumen de los resultados experimentales

En la fig. 5.12 se muestran imágenes STM experimentales de una vacancia de dímero simple en distintas superficies y a diferentes temperaturas. A 172K, se observan dos vacancias con distinta apariencia en la misma superficie, fig. 5.12a,b, asignándose la diferencia a la influencia de otros defectos sobre la misma fila de la vacancia, como otras vacancias y/o bordes de escalón. En las dos imágenes los dímeros laterales de las filas vecinas se ven asimétricos, difieren solamente en la apariencia de los dímeros de la misma fila de la vacancia. En la primer imagen, fig. 5.12a, en la misma fila de la vacancia se ven dímeros asimétricos, pero en la segunda, fig. 5.12b, se ven simétricos incluyendo los que están en el borde de la vacancia. Ambos experimentos dan evidencia de que la vacancia estabiliza una correlación asimétrica en contrafase (antifase) entre los dímeros laterales, y de que afecta la estabilidad local de las posiciones asimétricas de los dímeros de la misma fila.

En los experimentos realizados a temperaturas mas bajas, a 78K y a 63K, no se observan dímeros de apariencia simétrica, en toda la superficie se ven asimétricos con correlación local $c(4 \times 2)$ incluso también los que están en la misma fila y en el borde de la vacancia, ver fig. 5.12c,d. A diferencia de lo observado a 172K, se presenta una correlación asimétrica en fase entre los dímeros laterales. La imagen a 63K, fig. 5.12d, presenta brillo dentro de la zona oscura de la vacancia con una distribución asimétrica hacia uno de los laterales guardando correlación con la asimetría de los dímeros del borde.

A más baja temperatura, como el experimento a 20K de la fig. 5.12e, teniendo en cuenta las dudas que existen en las mediciones a muy bajas temperaturas,

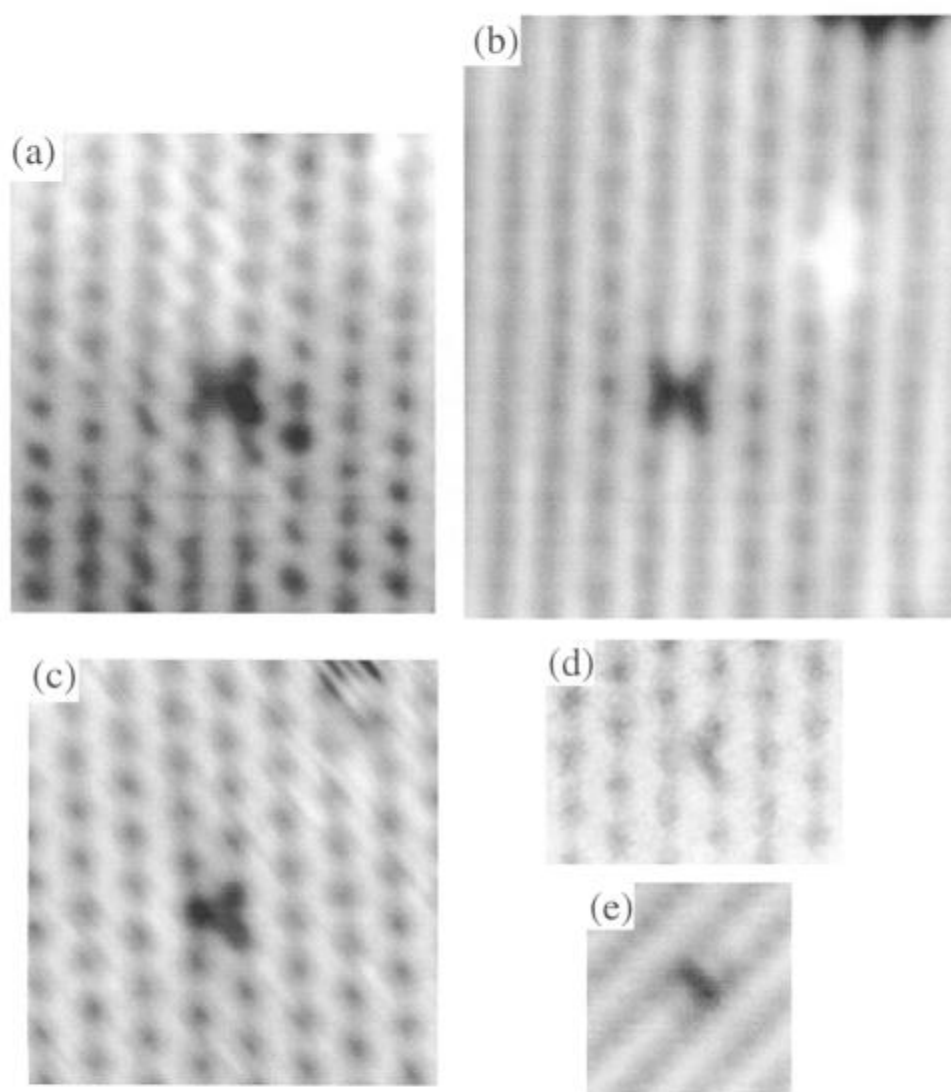


Figura 5.12: Imágenes STM experimentales de estados ocupados de la vacancia de dímero simple obtenidas a diferentes temperaturas. En a) y b) la temperatura es de 172K y en c) 78K, el voltaje túnel es -1.5 V, la corriente 100 pA, las mismas fueron extraídas de Phys. Rev. B **56**, 10483 (1997); d) 63K, -1 V, 100 pA, Phys. Rev. B **61**, R5078 (2000); e) 20K, -2.5 V, 0.2 nA, Rev. Sci. Instrum. **72**, 2977 (2001).

solamente se puede decir que la imagen del borde de la vacancia presenta menor brillo que la superficie, a diferencia de lo que se observa a temperaturas mayores, y también se puede decir que dentro de la vacancia no se ve como a 63K.

5.3.2.2. Imágenes calculadas por TB-STM

La superficie simulada contiene vacancias de dímero con una concentración del 3 %. En la fig. 5.13 se muestran las imágenes experimentales con los diagramas estructurales sugeridos en este trabajo, teniendo en cuenta que los dangling bonds están orientados casi en la dirección de la componente orbital pz perpendicularmente a la superficie, observándose en las imágenes STM en posiciones casi coincidentes con la de los átomos de la superficie. Otro elemento que ayuda en la interpretación es la correlación asimétrica de los dímeros de la superficie que rodean a la vacancia, la que fue analizada con las imágenes generadas con los modelos TB-STM y LAPW-STM en las secciones anteriores.

Como se sugiere en las imágenes a 172K y a 78K, fig. 5.13a,c, existe una asimetría en cuanto a la distancia entre los átomos de la subcapa de uno y otro borde de la vacancia, en uno de los laterales los dos átomos están lo suficientemente cerca como para que se forme un nuevo enlace o reenlace de los orbitales que quedaron libres al formarse la vacancia, perpendicularmente a las ligaduras de los dímeros superficiales, y del otro lado los otros dos átomos están más alejados y no reenlazados, de manera que los orbitales "suelos" de estos átomos son estados de superficie localizados en la vacancia, por lo tanto la configuración en el borde inferior consiste de un solo reenlace. Los dos dímeros del borde superior de la vacancia son asimétricos, y los dímeros laterales alineados con la vacancia tienen correlación asimétrica en contrafase, esto último también se presenta en la segunda imagen a 172K, ver fig. 5.13b.

A 78K, fig. 5.13c, el aspecto de la imagen en el entorno de la vacancia se parece al de la imagen a 172K, salvo por la correlación asimétrica en fase entre los dímeros laterales, que también se presenta en el experimento a 63K, ver la fig. 5.13d. A estas temperaturas la correlación c(4x2) invade la superficie aún con la presencia de la vacancia de dímero. A 63K, fig. 5.13d, se sugiere una configuración con

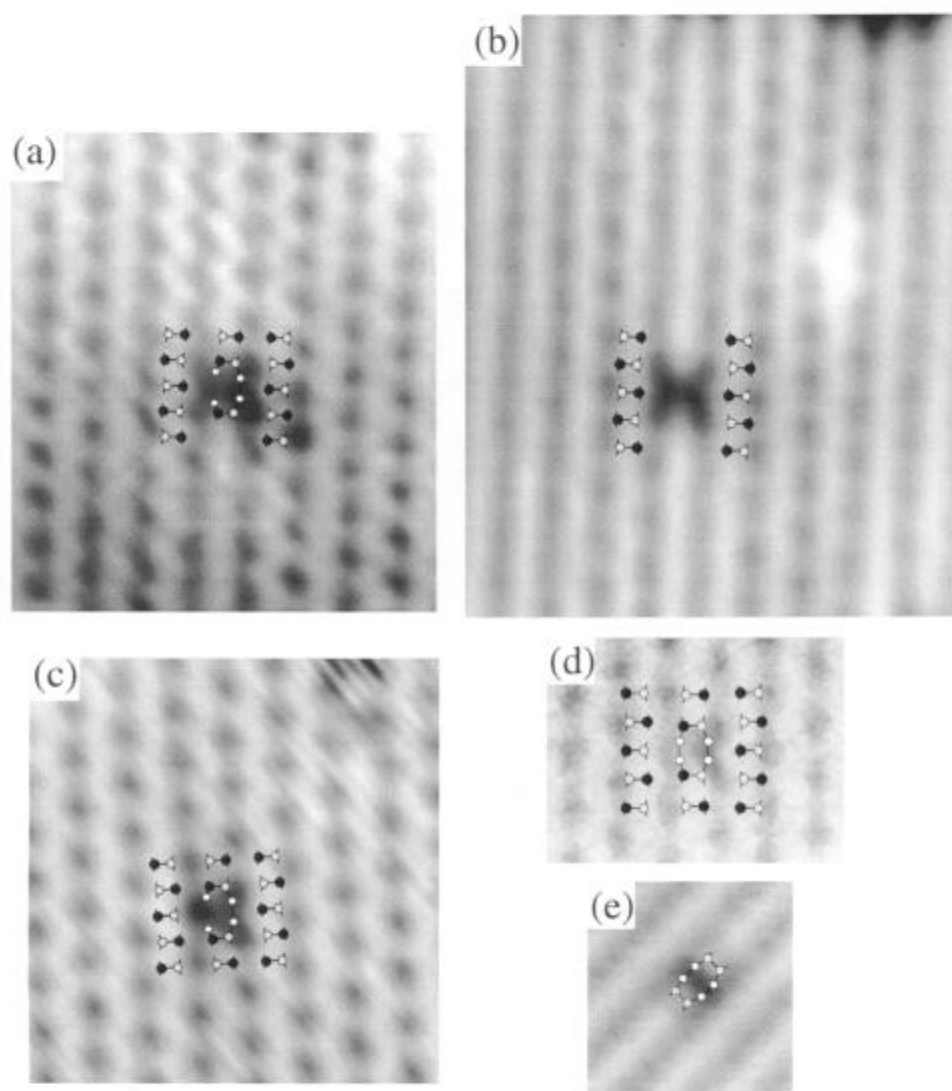


Figura 5.13: Ídem a la fig. 5.12 superponiendo los diagramas estructurales sugeridos en este trabajo.

los átomos de un borde y otro de la vacancia más cercanos entre si y formando dos reenlaces, lo que hace que los dímeros del borde superior estén más cerca. Según la asimetría que presentan los dímeros del borde, dentro de la vacancia se ve brillante entre los átomos más altos y oscuro entre los átomos más bajos.

En las figs. 5.14 y 5.15 se muestran imágenes generadas con el modelo TB-STM sobre vacancias de dímero con simple y doble reenlace, las que representan dos casos particulares de las estructuras planteadas en los experimentos. La energía de formación según el modelo tight binding es 1.86 y 0.80 eV respectivamente. Cuando se forma el reenlace en la subcapa se reduce la cantidad dangling bonds en la superficie y baja la energía del sistema, a pesar del costo que se produce por la distorsión local de la red creando un campo local de tensión superficial y en consecuencia aumentando la energía por deformación elástica. La vacancia con doble reenlace y dímeros asimétricos es la que tiene mínima energía.

En la imagen calculada de estados ocupados de la vacancia con reenlace simple, ver la fig. 5.14, se observa una franja brillante entre los átomos más bajos de los dímeros asimétricos del borde, mientras que se ve una zona oscura entre las imágenes de los átomos más altos, sin embargo en el experimento no se ve. Existe una transferencia electrónica entre los átomos reenlazados y los no reenlazados de la subcapa de la vacancia, cada uno de los átomos reenlazados se sobrecarga con $4.3e$ y los no reenlazados se descargan a $3.7e$, la cantidad total de carga electrónica transferida es $0.6e$, que es el doble de la que existe entre los átomos de un dímero asimétrico de la superficie lejano a la vacancia, y en los dímeros del borde hay una transferencia de $0.2e$. La transferencia electrónica se efectúa en sentido contrario a la de los dímeros asimétricos del borde. La discrepancia con el experimento se puede asignar a la conocida sobreestimación de la transferencia electrónica del modelo tight binding que exagera el brillo que se observa en la imagen de los átomos reenlazados dentro de la vacancia. En los átomos no reenlazados hay dos estados de superficie vacíos que se localizan en la región que los separa dentro de la vacancia, y el carácter de los mismos es predominantemente p_y y p_z . Estos estados tienen características parecidas a la de los estados de superficie vacíos de los átomos más bajos de un dímero asimétrico.

En la fig. 5.15 se muestra la imagen calculada de la vacancia con doble reenlace.

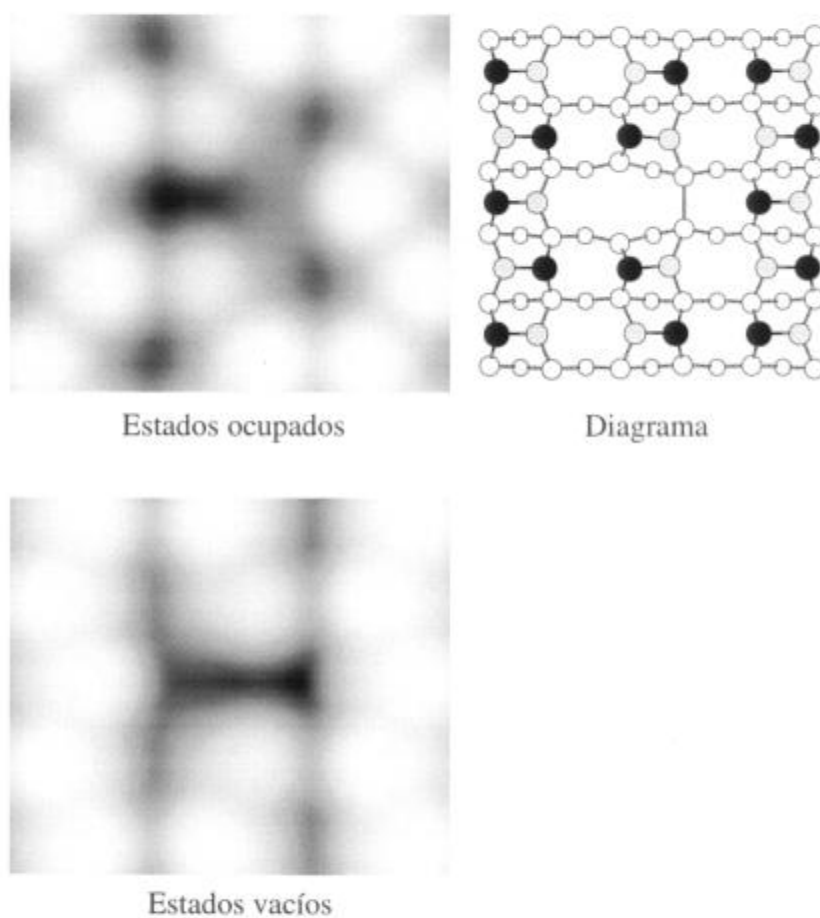


Figura 5.14: Imágenes TB-STM de estados ocupados y vacíos de una vacancia de dímero con reenlace simple. El voltaje túnel es de -1 V y $+1\text{ V}$ respectivamente. Se muestra el diagrama estructural correspondiente.

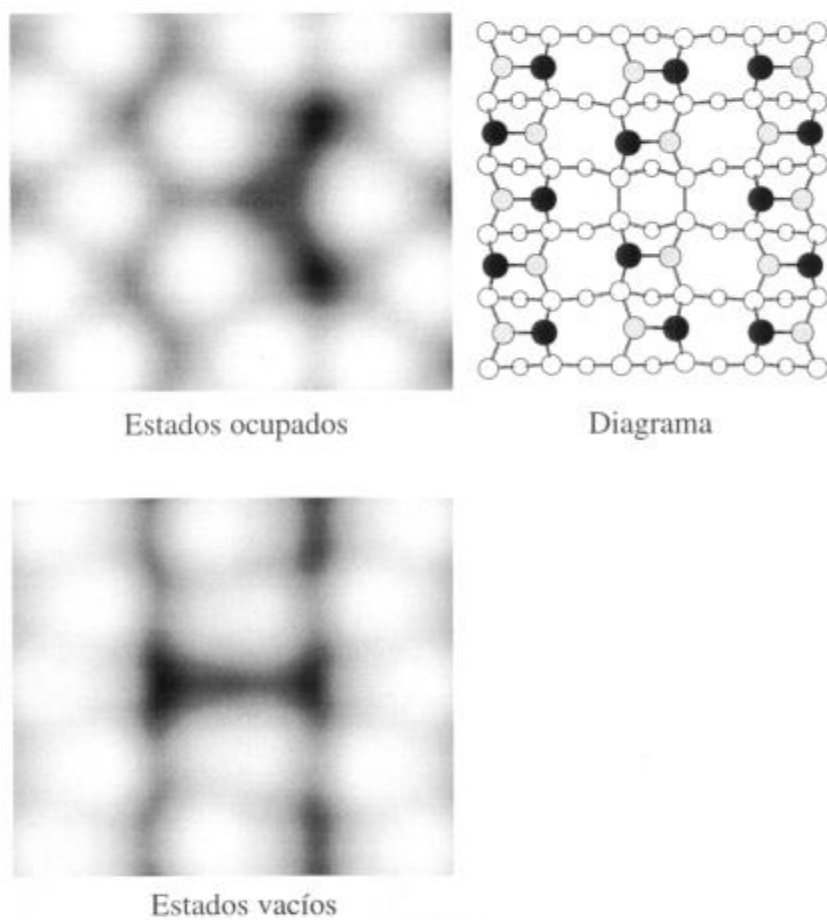


Figura 5.15: Ídem a la fig. 5.14, en este caso una vacancia de dímero con reenlace doble y dímeros laterales en contrafase.

Como los átomos de los dímeros asimétricos de uno y otro borde están más próximos entre sí, la vacancia se ve más cerrada y la imagen de los átomos más altos parece mezclarse dentro de la vacancia, lo que está en aparente acuerdo con el experimento a 63K, ver la fig. 5.13d. Esto significa que en este experimento no son los átomos reenlazados los que parecen verse en un sector lateral dentro de la vacancia, sino que son los mismos átomos de la superficie.

A una temperatura más baja de 20K, fig. 5.13e, la imagen simplemente aparenta ajustarse mejor con la estructura de una vacancia con doble reenlace y dímeros simétricos en el borde superior, según la distancia de las imágenes de los dímeros del borde que se ven con menos brillo. Como se verá más adelante, en el caso del escalón B con átomos reenlazados, en las imágenes generadas con el modelo TB-STM el dímero del borde superior se ve con menos brillo cuando está simétrico y a baja altura respecto de los demás dímeros de la misma fila, ver tabla 5.7, de manera que resulta semejante a lo observado en los dímeros del borde de la vacancia en el experimento a 20K. Según el modelo tight binding, un dímero simétrico es energéticamente costoso en la superficie, pero en el borde de los defectos con reenlaces se compensa con la reducción de los dangling bonds del entorno del dímero. El borde del escalón B que se parece al borde de la vacancia del experimento a 20K corresponde al de mínima energía. Una de las estructuras posibles de la vacancia con borde de dímeros simétricos a baja altura tiene una energía de formación elevada respecto de la estructura de mínima energía que tiene los dímeros asimétricos.

5.3.3. Superficie con un escalón tipo A

5.3.3.1. Resumen de las evidencias experimentales

En la fig. 5.16 se muestran imágenes STM de un escalón A obtenidas a una temperatura muy baja de 5K, donde se puede observar el carácter asimétrico y alternado (zig-zag) de los dímeros del borde del escalón. Tomando como referencia las cadenas de dímeros en la terraza inferior que son perpendiculares al borde (franjas verticales en zona inferior), se puede observar un cambio de contrafase en el zig-zag del borde entre las imágenes de estados ocupados y

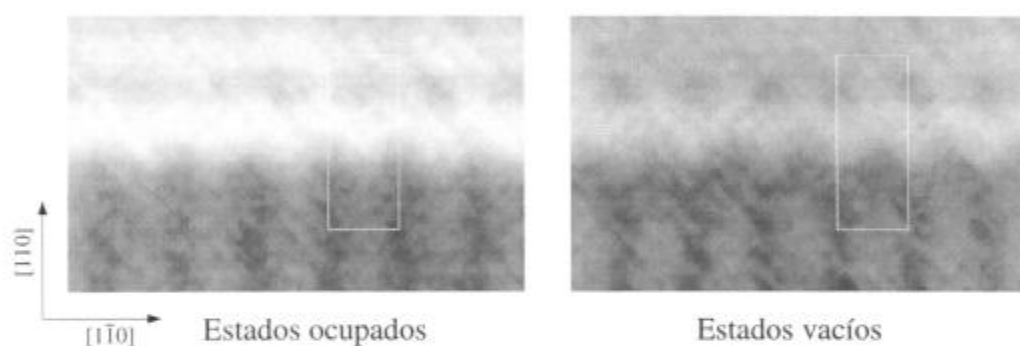


Figura 5.16: Experimentos STM de estados ocupados y vacíos de un borde de escalón A realizados a una temperatura de 5K. El voltaje túnel es de -1 V (ocupados) y $+1$ V (vacíos), y la corriente túnel es de 50 pA. Se indica con un rectángulo uno de los dímeros del borde y una porción de una cadena de dímeros en la terraza inferior. Experimentos extraídos de *Phys. Rev. B* **61**, R5078 (2000).

vacíos, como en las imágenes de la superficie limpia a 63K. En la fig. 5.17 se muestran imágenes a 63K y 195K, donde los dímeros en la terraza superior se ven asimétricos, pero los de la terraza inferior se exhiben simétricos aún a 63K, aunque se cree que se debe a un lento movimiento de flip-flop originado por del campo de tensiones local inducido por el escalón. Se puede apreciar en la fig. 5.17b como los rasgos asimétricos de los dímeros en la terraza inferior se van evidenciando gradualmente a mayor distancia del borde del escalón. La imágenes de estados ocupados obtenidas a diferentes temperaturas, figs. 5.16a y 5.17, muestran siempre la misma fase del zig-zag de los dímeros del borde con respecto a las cadenas inferiores, lo que sugiere la existencia de una correlación entre los mismos.

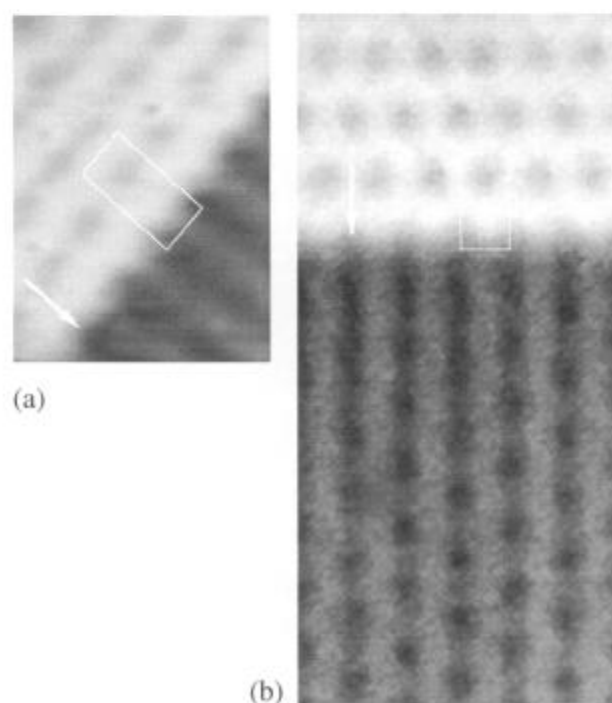


Figura 5.17: Experimentos STM de estados ocupados del escalón A, realizados a una temperatura de a) 195K y b) 63K. En la imagen a) el voltaje túnel es de -1.5 V, y fue extraída de Phys. Rev. B **56**, 10483 (1997). En b) el voltaje es de -1 V, y fue extraída de Phys. Rev. B **61**, R5078 (2000). La corriente túnel es de 100 pA. Se indica con un rectángulo un dímero del borde del escalón, y la flecha señala la dirección [110].

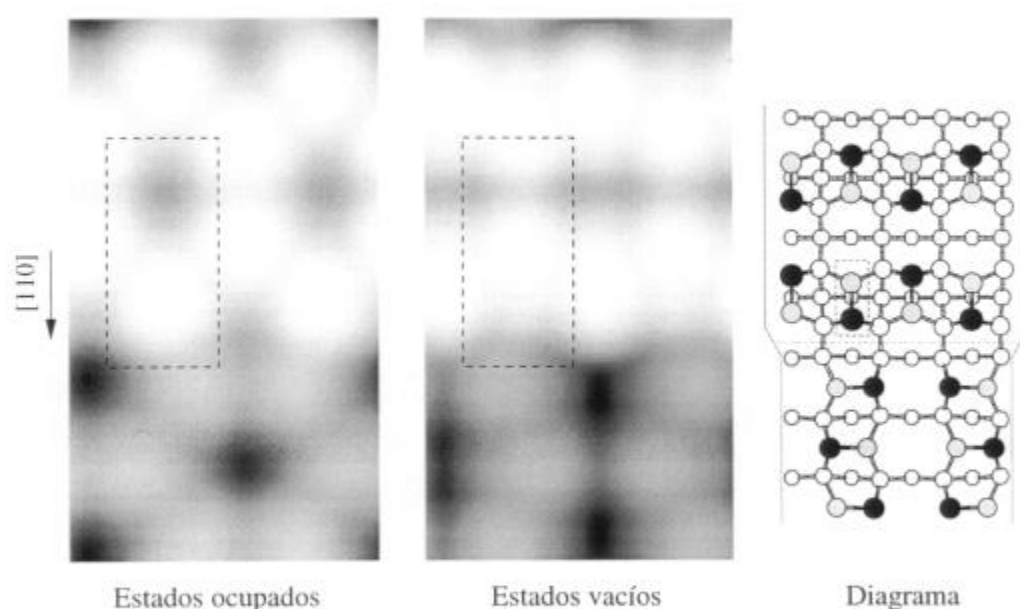


Figura 5.18: Imágenes TB-STM (calculadas) de estados ocupados y vacíos del escalón A. El voltaje túnel es de -1 V y $+1$ V respectivamente. Los rectángulos encierran un dímero del borde. A la derecha se adjunta el diagrama estructural correspondiente, donde además se han agregado líneas como guías que ayudan a visualizar el escalón. Los círculos de color más oscuro y mayor tamaño representan los átomos que están a mayor altura o más lejos de la superficie.

5.3.3.2. Imágenes calculadas por TB-STM

La configuración de más baja energía corresponde a la que se muestra en la fig. 5.18. En esta figura se puede notar una correspondencia con lo observado en las imágenes STM experimentales. Los dímeros tanto del borde como los de la terraza superior son asimétricos con reconstrucción $c(4 \times 2)$, el átomo más alto se ve en las imágenes de estados ocupados y el átomo más bajo en las de estados vacíos, al igual que en la superficie limpia. Entre los átomos más altos del borde, vistos en zig-zag en la imagen de estados ocupados, los que son más externos están en fase y alineados con las cadenas de dímeros de la terraza inferior, y los que son más internos coinciden con las entrefilas, lo que se podría visualizar como un “entrelazamiento”. Obviamente los átomos más bajos del borde, vistos en la imagen de estados vacíos, siguen un alineamiento inverso al anterior.

5.3.4. Superficie con un escalón tipo B

5.3.4.1. Resumen de la evidencia experimental

En la fig. 5.19 se muestran experimentos STM realizados a temperatura ambiente del escalón tipo B. En estas imágenes podemos observar la apariencia simétrica de los dímeros, en la de estados ocupados la imagen del dímero es uniforme, en cambio en la de estados vacíos existe una división más oscura entre sus átomos, que hace que los mismos se vean como dos protuberancias brillantes extendidas en la longitud del dímero. Esto se parece a los resultados del modelo LAPW-STM sobre un dímero asimétrico descriptos en una sección anterior. Nuevamente la apariencia simétrica de los dímeros en este experimento debe acentuarse aún más por el movimiento de flip-flop inducido térmicamente. También se puede observar en el borde del escalón, en el extremo de las cadenas de dímeros, protuberancias más brillantes extendidas uniformemente en la longitud de los dímeros del borde, tanto en la imagen de estados ocupados como en la de estados vacíos, aunque en esta última se ven con ancho aparente menor. La ausencia de la separación entre los átomos, vista en los dímeros de la terraza superior en la imagen de estados vacíos, sugiere que los dímeros del borde mantienen predominantemente una posición simétrica. Más abajo, en la imagen de estados vacíos, se ve una franja brillante extendida casi uniformemente a lo largo del borde. En la imagen de estados ocupados no se ve tal franja, sino que se ven protuberancias dobles menos brillantes asociadas a los dímeros del borde. Esta línea correspondería a la imagen de los átomos reenlazados, según el autor que obtuvo estas imágenes.

A una temperatura de 195K, fig. 5.20, se pueden apreciar en las imágenes STM de estados ocupados ciertos rasgos asimétricos en los dímeros del escalón B. La imagen de la fig. 5.20a presenta una correlación local $p(2 \times 2)$ de dímeros asimétricos apenas apreciable en un sector del borde del escalón. Bajando el escalón desde lo más brillante a lo más oscuro (borde aparente del escalón) y observando en detalle, se puede ver una distribución de brillo asimétrica respecto de la línea central de las cadenas de dímeros en sentido contrario a la del borde superior más brillante, las flechas en la imagen ayudan a visualizar una correlación asimétrica de tipo (2×1) en el borde. En la fig. 5.20b se ve la imagen de otro escalón

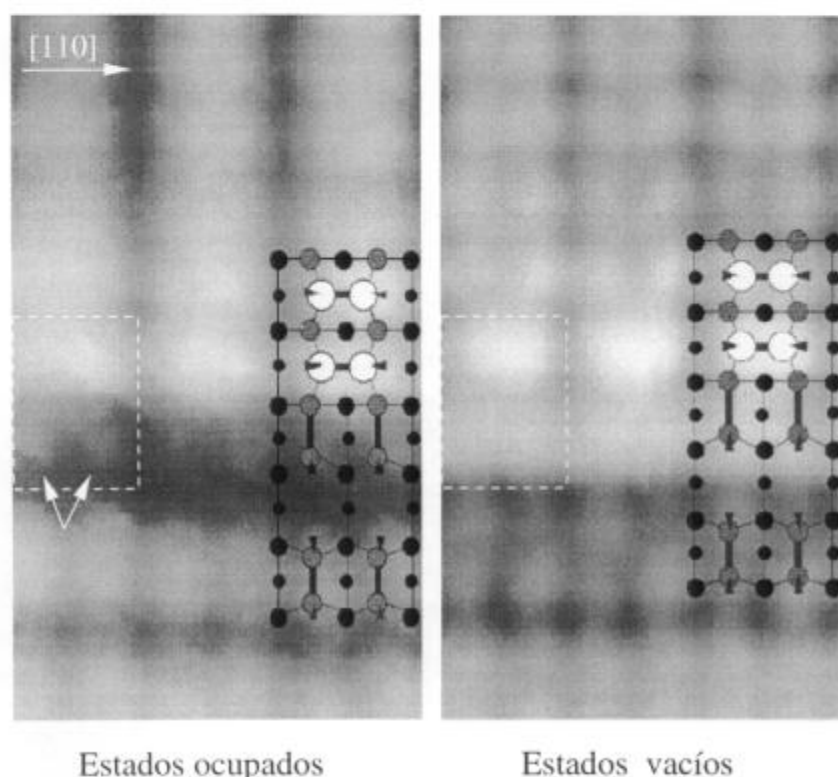


Figura 5.19: Imágenes STM experimentales de estados ocupados y vacíos del escalón B obtenidas a temperatura ambiente. El voltaje túnel es de -2 V y $+1\text{ V}$ respectivamente. El rectángulo encierra una porción del borde del escalón, y la flecha doble en la imagen de estados ocupados señala dos protuberancias relativamente brillantes. Las mismas fueron extraídas de Phys. Rev. B **56**, 3579 (1997).

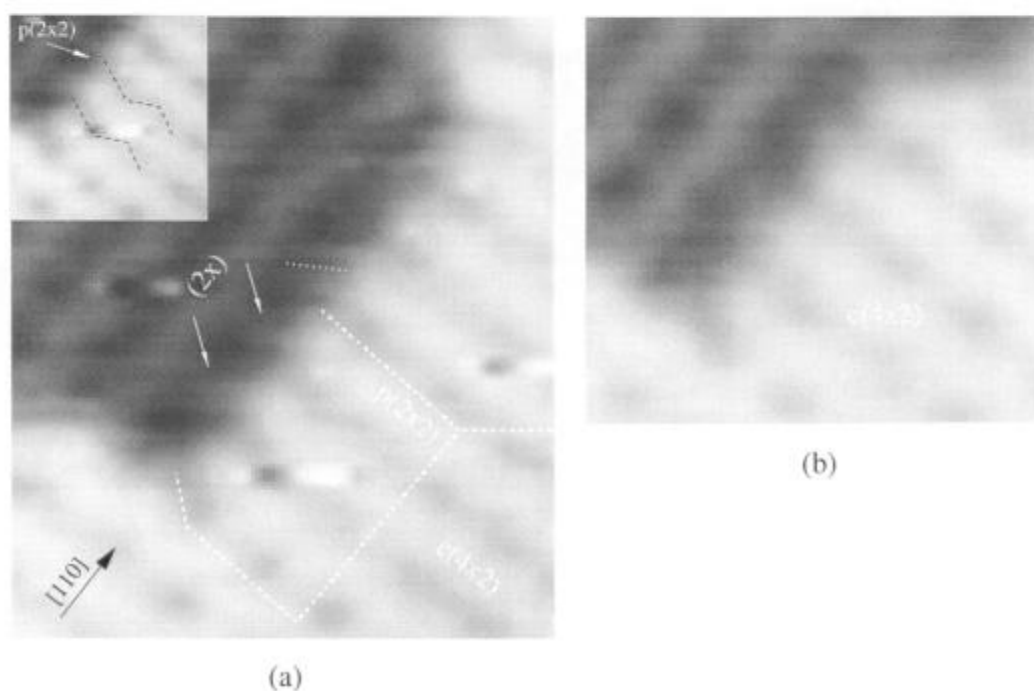


Figura 5.20: Imágenes STM experimentales de estados ocupados del escalón B obtenidas a una temperatura de 195K. El voltaje túnel es de -1.5 V y la corriente de 100 pA. a) Las flechas señalan las zonas visibles con brillo asimétrico en el borde inferior que presentan una correlación inversa al borde superior, y el segmento punteado resalta una inclinación respecto de la dirección de las cadenas. En la esquina superior izquierda se superpone una imagen redundante donde se resalta la fase local $p(2 \times 2)$ extendida desde el borde. b) Fase $c(4 \times 2)$ muy cerca del borde. Las mismas fueron extraídas de Phys. Rev. B **56**, 10483 (1997).

de la misma superficie, donde se puede observar una correlación local $c(4 \times 2)$ en la terraza superior y muy cerca del borde. Esta fase también se puede ver en la fig. 5.20a, aunque más lejos del borde.

A una temperatura de 65K, fig. 5.21, las imágenes de estados ocupados y de estados vacíos muestran claramente una correlación local $c(4 \times 2)$ de dímeros asimétricos en la terraza superior (ver diagrama estructural superpuesto), como ocurre en la superficie limpia a esta misma temperatura, sin embargo en el borde la apariencia es más bien simétrica. En la imagen de estados ocupados el brillo del borde no contrasta apreciablemente con el de la terraza superior, y además los detalles geométricos no se alcanzan a apreciar debido a que la caída del brillo es suave y difusa. Algo parecido se ve en la imagen de la fig. 5.20b. En la imagen de estados vacíos aparecen en el borde las protuberancias muy brillantes que contrastan con el brillo de la terraza superior, al igual que a altas y bajas temperaturas, figs. 5.19 y 5.22. Más abajo, también en el borde, sigue una franja de brillo cuasiuniforme y difusamente extendida a lo largo del borde, a diferencia de como se ven los estados ocupados donde parece predominar la correlación de las cadenas de dímeros de la terraza superior, ya que la modulación del brillo coincide con tales cadenas.

En la fig. 5.22 se muestran imágenes de experimentos STM realizados a 5K. En la imagen de estados ocupados el borde se ve igual de brillante que la terraza superior, en cambio en la imagen de estados vacíos se observa una anomalía en el borde ya que el brillo sobresaliente, que es característico en la polaridad positiva del voltage túnel, se extiende también al borde inferior donde están los átomos reenlazados.

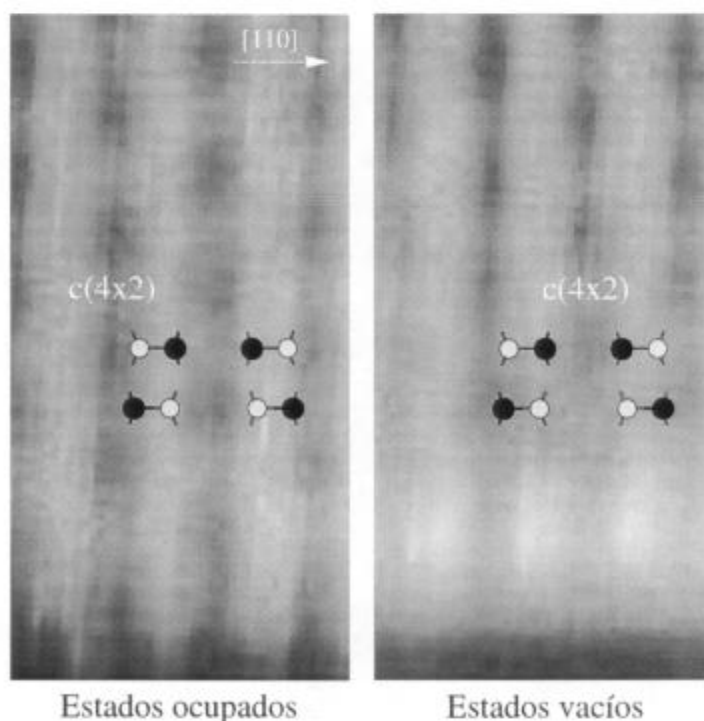


Figura 5.21: Imágenes STM experimentales de estados ocupados y vacíos del escalón B, obtenidas a una temperatura de 65K. El voltaje túnel es de -1.2 V y $+1\text{ V}$ respectivamente, y la corriente túnel de 25 pA. Las mismas fueron extraídas de Phys. Rev. B **62**, R16251 (2000).

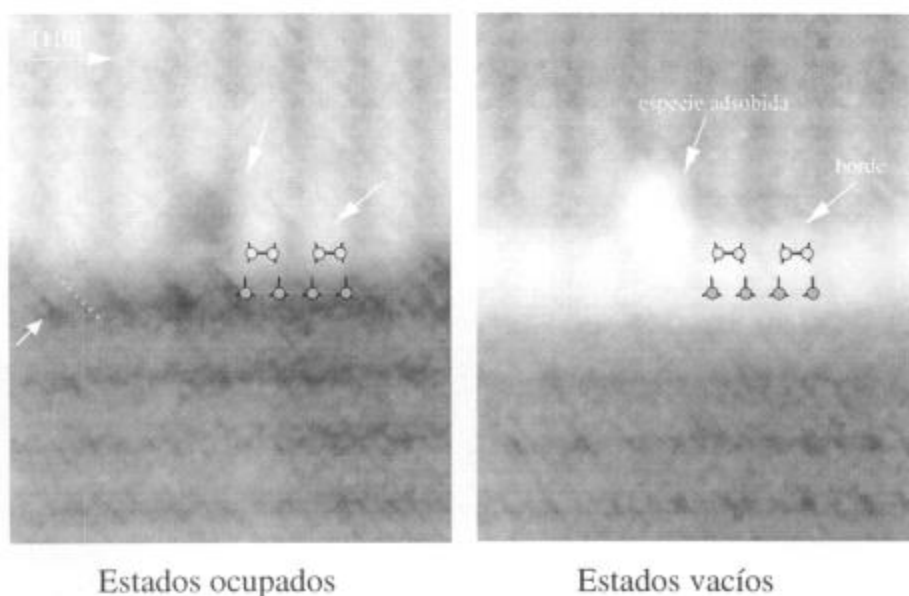


Figura 5.22: Imágenes STM experimentales de estados ocupados y vacíos del escalón B, obtenidas a una temperatura de 5K. El voltaje túnel es de -1 V y $+1\text{ V}$ respectivamente, y la corriente de 50 pA . Con una flecha y un segmento punteado se intenta resaltar rasgos inclinados en la imagen. Las mismas fueron extraídas de Phys. Rev. B **61**, R5078 (2000).

5.3.4.2. Imágenes calculadas por TB-STM

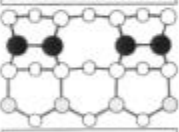
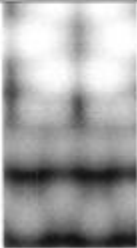
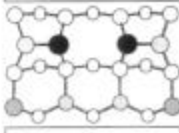
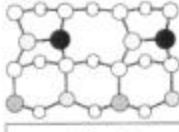
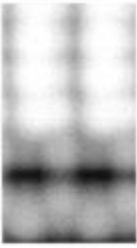
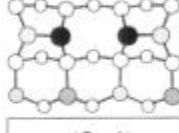
Los cálculos realizados sobre diferentes estructuras del escalón B, que habían sido ya expuestos resumidamente en una sección anterior, ahora se detallan en las tablas 5.7 y 5.8 para bordes reenlazados y no reenlazados respectivamente.

Con la ayuda de los perfiles de altura STM de la fig. 5.23 se pueden comparar las configuraciones posibles del borde considerando las distintas posiciones de asimetría de los dímeros y los átomos reenlazados. Las configuraciones con dímeros asimétricos, teniendo correlación local (2x) y/o (4x), están representadas en un mismo perfil. En posición simétrica pueden tener dos alturas diferentes, que coinciden con las dos alturas de asimetría de los átomos de un dímero asimétrico de la terraza superior, por lo tanto el dímero simétrico del borde puede estar alto o bajo.

En la fig. 5.23a,b se representan los estados ocupados y se puede notar que los dímeros simétricos bajos en el borde superior de mínima energía se ven a la altura de los dímeros de la terraza inferior. En cambio en las primeras configuraciones de mayor energía con dímeros asimétricos en el borde superior se ven a la altura de la propia terraza superior. Los átomos reenlazados del borde inferior se ven en estos casos a la altura de la propia terraza inferior. La fig. 5.23c,d representa los estados vacíos y se puede observar que los dímeros simétricos bajos y los propios átomos reenlazados se ven a menor altura que las correspondientes terrazas a las que pertenecen. En el caso asimétrico se ven a la misma altura de las terrazas.

El cálculo de la densidad de estados tight binding de ambos tipos de bordes con dímeros simétricos y asimétricos se muestra respectivamente en las figs. 5.24 y 5.25. El borde con dímeros simétricos altos presenta un pico dentro de la banda prohibida de energía (gap) que representa la aparición de un nuevo estado vacío (LUMO) localizado en los átomos reenlazados, ver fig. 5.24a. Esto refleja el debilitamiento de las uniones en el borde del escalón. El estado HOMO está localizado en los átomos del dímero simétrico y la interacción con el estado LUMO produce una transferencia electrónica de 0.45e. En el borde con dímeros asimétricos, fig. 5.25, no parece haber nuevos estados localizados en el gap. Por encima de +1 eV aparece un pico de estados vacíos que en el caso del borde con

Tabla 5.7: Cálculos TB-STM realizados sobre varias estructuras del escalón B reenlazado. Se muestra el diagrama estructural, la energía de formación, y las imágenes STM de estados ocupados (-1 V) y vacíos ($+1$ V).

Estructura	λ [eV/2a]	Imagen STM ocupados	Imagen STM vacíos
c(4x2)  c(2x4)	0.221		
c(4x2)  c(2x4)	0.169		
p(2x1)  c(2x4)	0.168		
c(4x2)  c(2x4)	0.167		

Continúa en la página siguiente...

continuación...

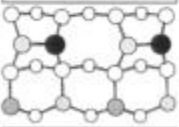
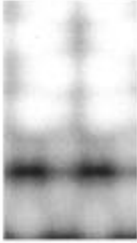
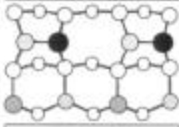
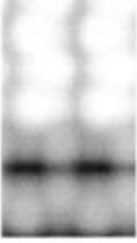
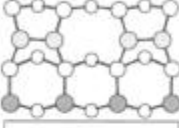
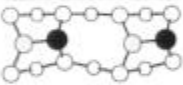
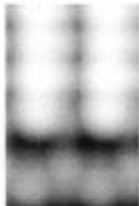
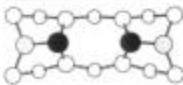
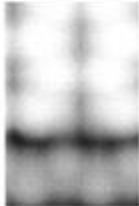
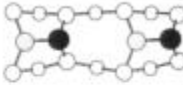
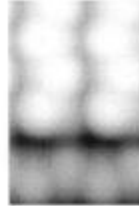
Estructura	λ [eV/2a]	Imagen STM ocupados	Imagen STM vacíos
c(4x2)  c(2x4)	0.159		
p(2x2)  c(2x4)	0.158		
c(4x2)  c(2x4)	0.126		

Tabla 5.8: Cálculos TB-STM sobre varias estructuras del escalón B no reenlazado.

Estructura	λ [eV/2a]	Imagen STM ocupados	Imagen STM vacíos
p(2x1)  c(2x4) 0.274  			
c(4x2)  c(2x4) 0.269  			
c(4x2)  c(2x4) 0.264  			
p(2x2)  c(2x4) 0.263  			
c(4x2)  c(2x4) 0.260  			

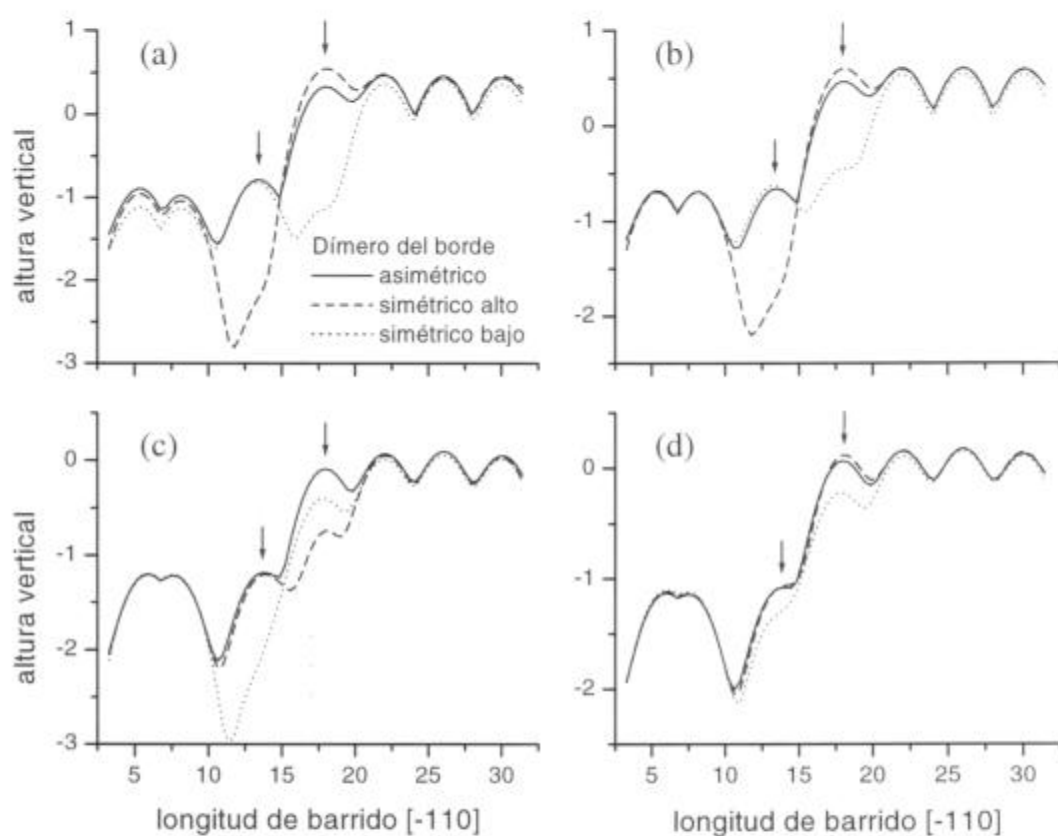


Figura 5.23: Proyección transversal de las imágenes TB-STM de estados ocupados y vacíos de algunas configuraciones posibles en el borde del escalón B reenlazado. El voltaje túnel es de a) -1 V, b) -2 V, c) $+1$ V, y d) $+2$ V. Se muestran los casos en que el dímero del borde superior está en posición simétrica alta (punteado grueso), simétrica baja (punteado fino), y asimétrica (curva sólida).

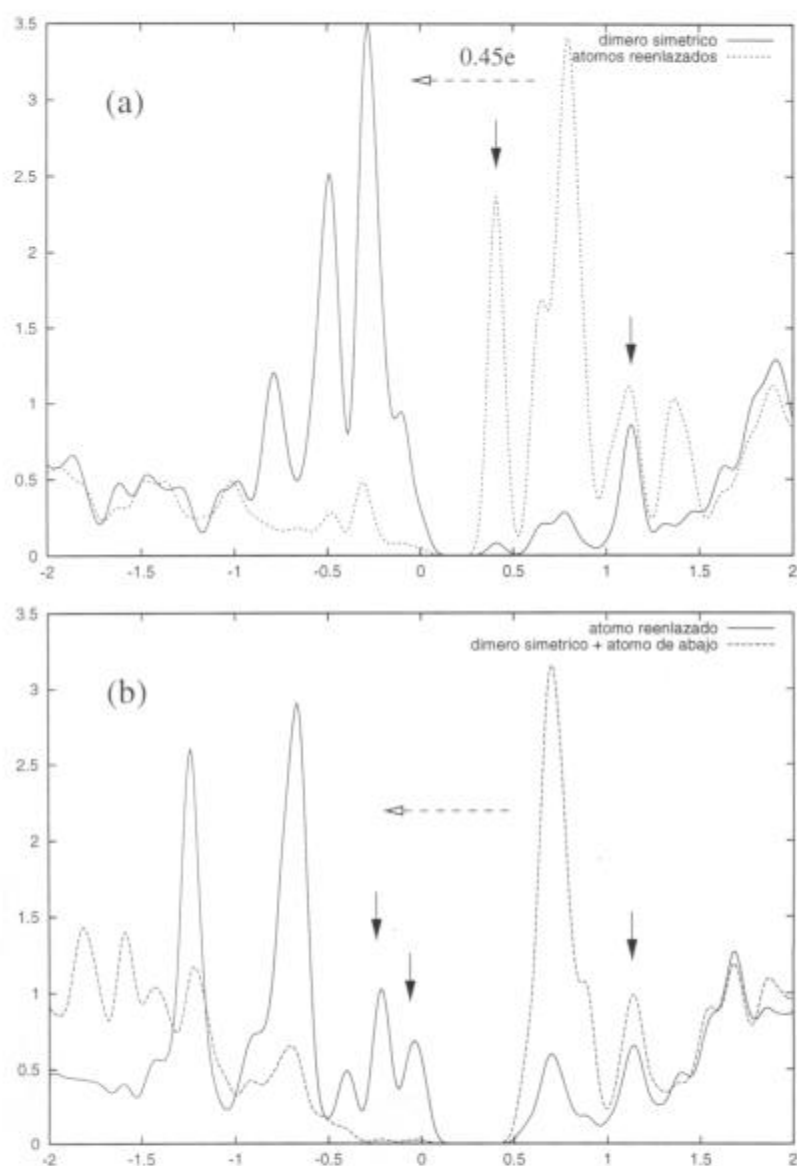


Figura 5.24: Densidad de estados tight binding de los átomos del borde del escalón B reenlazado cuando los dímeros del borde superior están en posición simétrica, a) alta y b) baja. Se muestran simultáneamente en los átomos del dímero simétrico y en los átomos reenlazados. La flecha punteada representa la existencia de una transferencia de carga electrónica entre los respectivos átomos del borde.

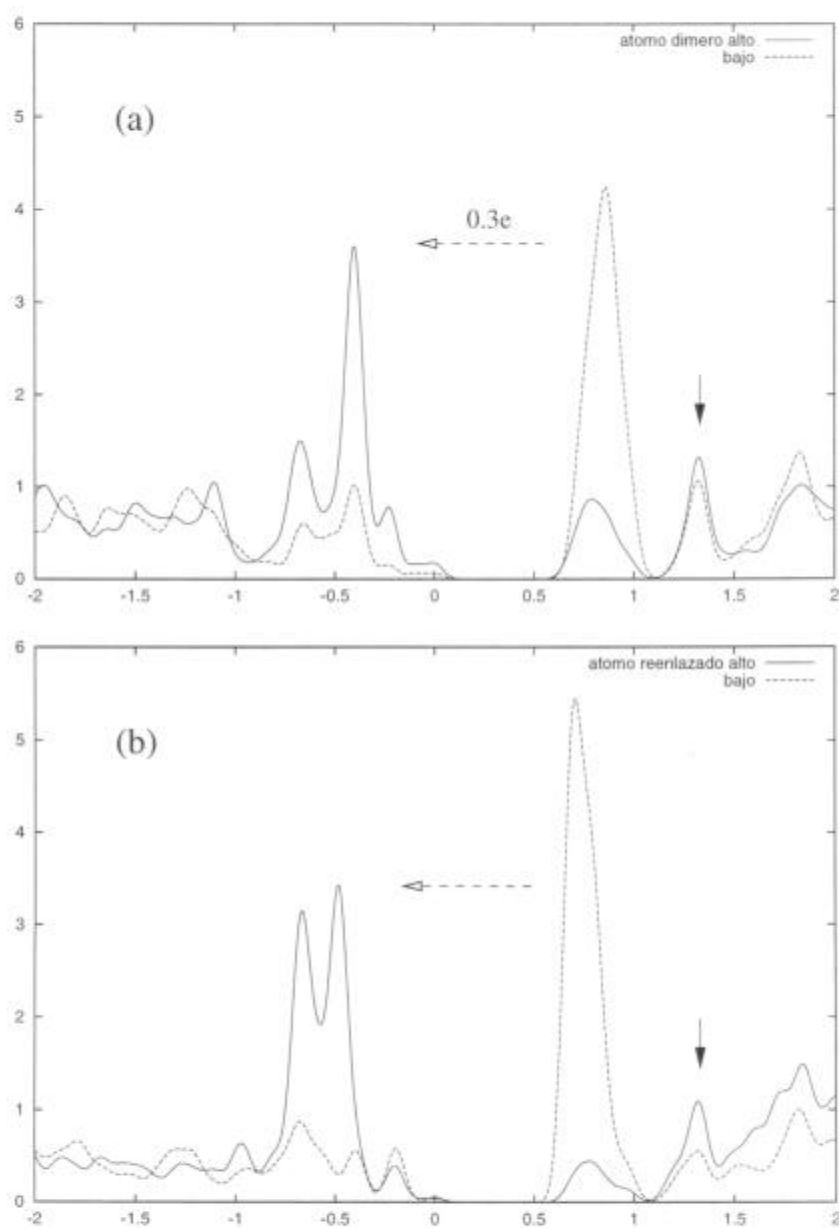


Figura 5.25: Ídem a la figura anterior pero en este caso los dímeros están en posición asimétrica. Se muestran los cálculos a) en los átomos del dímero asimétrico y b) en los átomos reenlazados.

dímeros simétricos altos o bajos se ubica alrededor de +1.1 eV, fig. 5.24, y con dímeros asimétricos se ubica en +1.3 eV, fig. 5.25.

El experimento STS de la fig. 5.7 da evidencia de que la temperatura afecta la estructura electrónica local de los átomos de la superficie, como por ejemplo la energía del tercer pico de estados vacíos que disminuye a +1.2 eV a temperatura ambiente (ver tercer espectro). Este pico sufre un corrimiento de 0.2 eV respecto de la medición realizada a muy baja temperatura, semejante al que predice el modelo tight binding en el borde del escalón cuando el dímero se encuentra en las posiciones simétrica y asimétrica.

Según el modelo tight binding la altura de asimetría en un dímero del borde es de 0.53 Å, que es inferior a la de los dímeros de la terraza. Esto sugiere que al estar las dos posiciones estables de asimetría más próximas entre sí, la altura de la barrera es menor que en los dímeros de la terraza, y por lo tanto la energía de activación del movimiento de flip-flop es menor. La transferencia electrónica entre los átomos del dímero asimétrico del borde es de 0.3e, como en los dímeros de la terraza. La altura de asimetría de los átomos reenlazados está acompañada de distinta carga electrónica, el átomo más alto tiene 4.26e y el más bajo 3.66e.

Cuando la correlación asimétrica cambia entre (2x) y (4x) en los átomos reenlazados, ver la fig. 5.26, existe una redistribución de carga electrónica en el borde. La situación planteada ocurre cuando un par de átomos reenlazados vecinos intercambian la altura de asimetría. Este movimiento es parecido al de flip-flop de los dímeros de la superficie. Los átomos reenlazados designados con las letras (a) y (c) en la primera configuración cambian respectivamente a (d) y (b) en la segunda. Esta permutación implica una transferencia local de carga electrónica a lo largo del borde. En la fig. 5.27 se muestra la densidad de estados tight binding parcial de estos átomos reenlazados dando información sobre el carácter de los estados del borde. Estas muestran que la transferencia electrónica se realiza principalmente a través de estados de carácter pz y py ubicados en -0.5 y +0.8 eV, y estados de carácter px ubicados en -0.15 y -0.75 eV. Los estados que están en el nivel de Fermi son de carácter px. Debido a la fuerte correlación electrónica que existe a baja temperatura, los efectos de esta transferencia electrónica en el borde deberían transmitirse a los dímeros que están en la terraza.

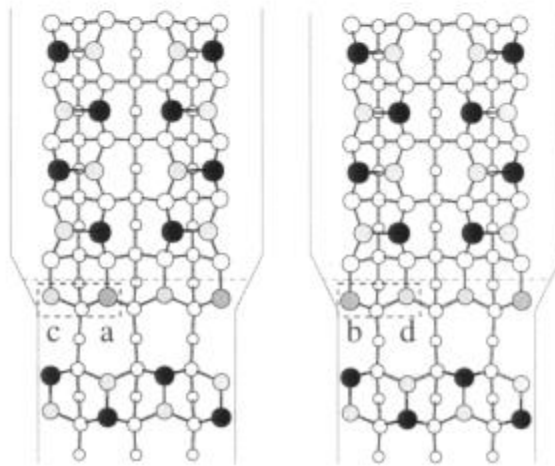


Figura 5.26: Diagrama estructural de dos configuraciones de igual energía del borde inferior del escalón B con átomos reenlazados, la correlación local en los dímeros del borde superior es de tipo $(4\times)$ y en la terraza superior es $c(4\times 2)$. El rectángulo encuadra un par de átomos reenlazados que tienen intercambiadas sus posiciones de asimetría, y las letras asignadas a cada átomo se refieren a la próxima figura.

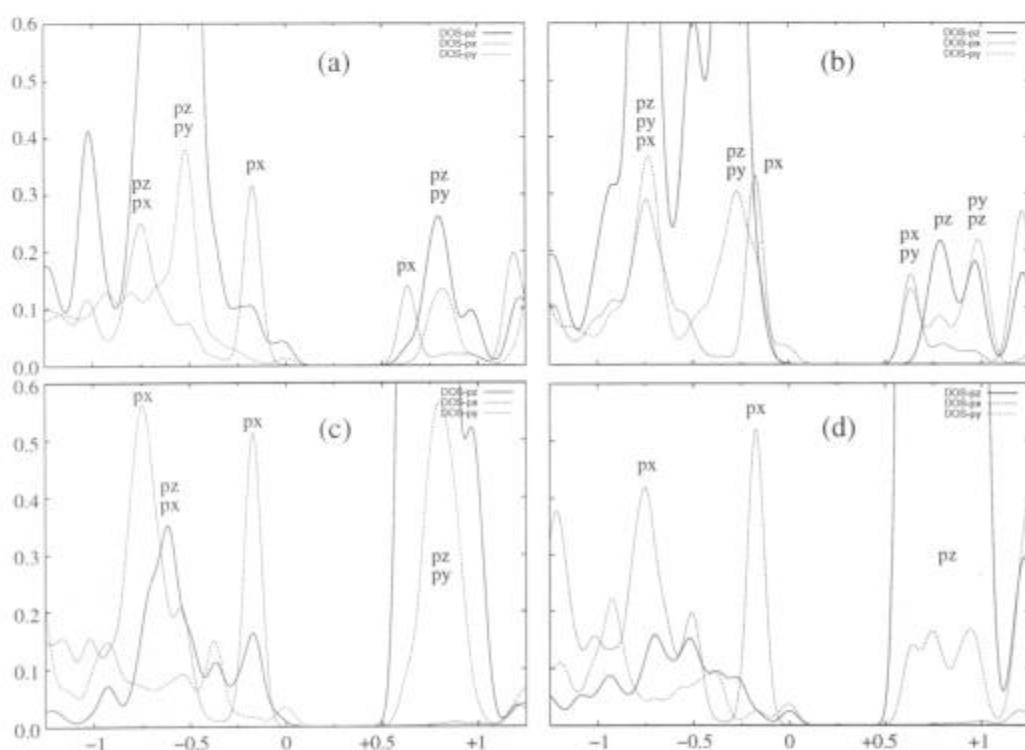


Figura 5.27: Densidad de estados tight binding parcial de los átomos reenlazados del borde del escalón B. Los dímeros asimétricos del borde tienen una correlación tipo (4x). El par de gráficas a) y b) representan dos situaciones posibles cuando el átomo reenlazado está más alto, y el par c) y d) cuando está más bajo. Las situaciones representadas en cada gráfica se pueden ver en los diagramas de la fig. 5.26, con las letras correspondientes asignadas a los átomos reenlazados.

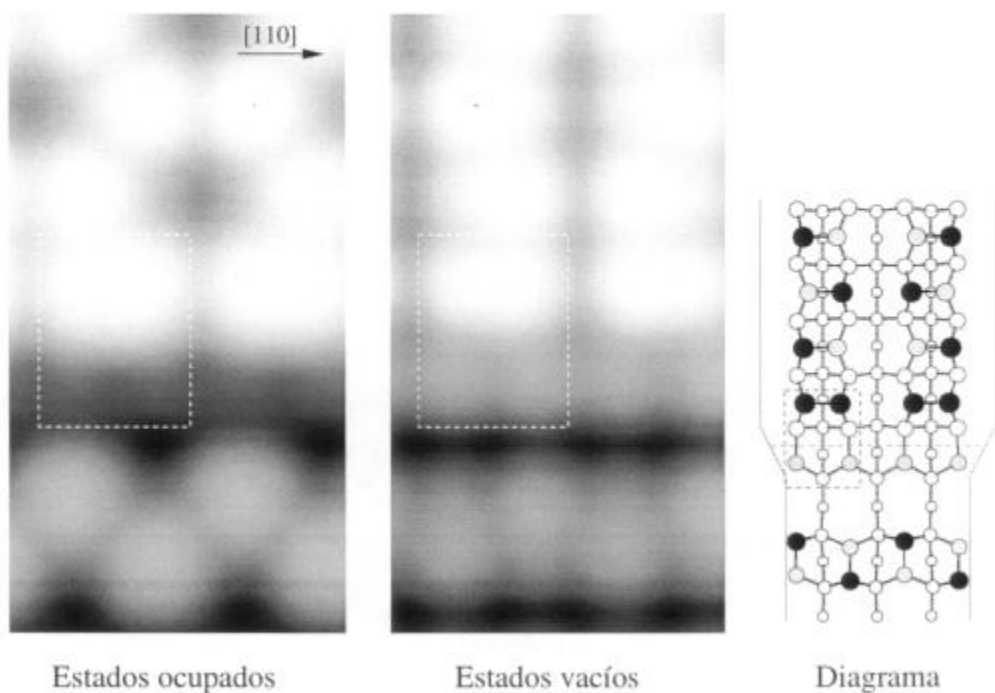


Figura 5.28: Imágenes TB-STM de estados ocupados y vacíos del escalón B reenlazado. El voltaje túnel es de -2 V y $+2$ V respectivamente. Los dímeros del borde del escalón son simétricos y a la altura de los átomos más altos de los dímeros asimétricos de la terraza superior.

La imagen generada por la estructura con dímeros simétricos altos se parece a la del experimento de STM realizado a temperatura ambiente, ver la imagen del borde marcada con un rectángulo en la fig. 5.19. En la fig. 5.28 se muestran las imágenes TB-STM que resultan más consistentes con el voltage túnel y la apariencia del experimento. Observando los perfiles de estados vacíos, fig. 5.23c,d, se puede notar que para un voltaje igual al del experimento (fig. 5.23c) la altura STM del dímero del borde no representa correctamente el brillo experimental respecto de la terraza superior. La imagen de estados vacíos que se muestra en la fig. 5.28 corresponde a un voltage túnel superior al del experimento (ver perfil en la fig. 5.23d), ya que solo bajo esta condición se obtiene un acuerdo aceptable en el brillo relativo entre los bordes superior e inferior.

Las imágenes generadas por las configuraciones cuyos dímeros tienen correlación

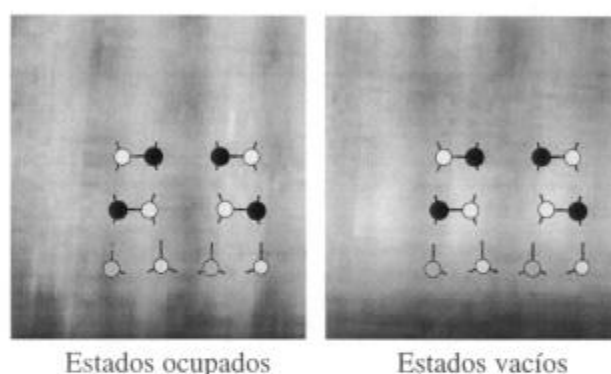


Figura 5.29: Ídem a la fig. 5.21, aquí planteamos en el borde una configuración de dímeros con correlación asimétrica (4x).

asimétrica local $c(4 \times 2)$ y/o $p(2 \times 2)$ en la terraza superior y $(2 \times)$ en el borde, ver tabla 5.7, se parecen a los experimentos STM realizados a 195K. La altura de asimetría de los átomos reenlazados alternan en correspondencia inversa a la de los átomos del borde superior.

Las imágenes generadas por la configuración con correlación asimétrica (4x) en los dímeros del borde superior y, $(2 \times)$ y/o $(4 \times)$ en los átomos reenlazados, ver tabla 5.7, se parecen al experimento realizado a 65K. Es razonable considerar dímeros asimétricos en el borde debido a que en los experimentos realizados a 65K prevalece una fuerte correlación $c(4 \times 2)$ y/o $p(2 \times 2)$ en los dímeros de las terrazas superior, y como el borde también forma parte de la misma debe haber una tendencia a la asimetría. La altura STM correspondiente al caso asimétrico representa al menos una característica visual comparable al brillo relativo que presenta el borde en el experimento. En la fig. 5.29 se muestra la imagen experimental con el diagrama estructural ajustado de acuerdo al patrón $c(4 \times 2)$ de la terraza superior.

Bibliografía

- [1] J. C. Boettger, Phys. Rev. B **49**, 16 798 (1994).
- [2] S. R. Schofield, M. W. Radny, and P. V. Smith, Phys. Rev. B **62**, 10199 (2000).
- [3] Las citas restantes han sido colocadas junto al material experimental exhibido en este capítulo.

Capítulo 6

Conclusiones

La superficie de silicio (001) y los defectos superficiales que presenta fueron estudiados mediante simulación por dinámica molecular tight binding (TBMD). Se realizaron una serie de relajaciones de diferentes estructuras con y sin defectos para las cuales se obtuvo la mínima energía.

a) Cálculo de la energía de superficie:

- La energía de superficie calculada por el método tradicional es sistemáticamente inferior a la que se obtiene con otros métodos no convencionales.
- Los métodos concuerdan en la diferencia de energía de superficie entre las reconstrucciones p(2x1) y c(4x2) que es de 32 meV/átomo aproximadamente y es independiente del número de capas de la supercelda.
- El modelo tight binding predice que la superficie reconstruida con dímeros simétricos (sin buckling) es mucho más energética que cualquiera con dímeros asimétricos.

b) Estructura de energía mínima de los defectos:

La energía de formación calculada para el caso en que la energía de superficie es de 1.368 eV/átomo y $a=3.86 \text{ \AA}$ es:

S_A [eV/2a]	S_B [eV/2a]	S'_B [eV/2a]	Vacancia [eV/dímero]
-0.001	0.13	0.26	0.80

- La energía de formación del escalón A da negativa. Otros autores también obtienen este resultado anómalo aunque no solo para el escalón A sino también para el escalón B. Para calcular mejor esta magnitud sería necesario que el tamaño de la terraza superior fuera mayor que $4a$ para eliminar la interacción entre los bordes.
- La energía de formación del escalón A es mucho menor que la del escalón B, y la del escalón B reenlazado es siempre menor que la del no reenlazado. Esto está en acuerdo con los experimentos.
- El escalón B reenlazado de mínima energía es el que tiene el borde con dímeros simétricos a baja altura, la energía de formación está dentro del rango de valores experimentales de 0.12-0.18 eV/2a.
- La vacancia de dímero de mínima energía tiene bordes con dímeros asimétricos y doble reenlace.

c) Cálculo de imágenes STM en la superficie

Se confeccionó un modelo simple de STM de corriente constante que básicamente consiste en aproximar la forma espacial de los orbitales tight binding sp^3 que forman los estados de superficie mediante orbitales de tipo s con la forma asintótica correspondiente a la dirección z, en describir el fenómeno de transmisión túnel de electrones mediante la teoría clásica de Bardeen, y en aproximar los orbitales de la punta de acuerdo al modelo de Tersoff y Hamann. Se estudiaron las propiedades electrónicas y estructurales de la superficie Si(001) generando imágenes STM que fueron comparadas con otro modelo de STM, implementado para el método LAPW e incorporado en el código (WIEN).

- El modelo TB-STM describe bien las características geométricas generales del modelo LAPW-STM que muestra con mayor detalle los átomos del dímero asimétrico. Existe una leve desviación sistemática debida probablemente a la conocida sobreestimación de la transferencia electrónica del modelo TB.
- Con las imágenes STM de estados ocupados se ven mejor las características asimétricas del dímero. La localización de la región más brillante distingue la posición del átomo más alto.
- Con las imágenes STM de estados vacíos apenas se puede apreciar la asimetría del dímero.
- Con el modelo LAPW-STM para estados vacíos se puede ver una división de la imagen del dímero en dos protuberancias brillantes separadas y localizadas en cada uno de los átomos. Esto se observa experimentalmente a temperatura ambiente donde también se ve la imagen de cada uno de los átomos.
- Con voltage túnel positivo alto (+2 V a +2.5 V) ambos modelos proveen imágenes que exhiben el dímero con una apariencia más simétrica, tal como se observa en los experimentos STM.

Los dímeros asimétricos en el borde de los defectos se comportan al variar el voltage túnel de la misma forma que los dímeros asimétricos de las terrazas.

Para la vacancia de dímero:

- La vacancia que tiene un solo reenlace en la subcapa se aproxima más a la apariencia de los defectos que aparecen en los experimentos realizados a 172K y 78K. Los dímeros del borde superior son asimétricos.
- Con reenlace simple existe una transferencia electrónica desde los átomos no reenlazados a los átomos reenlazados cediendo una carga que es el doble de la que existe en un dímero asimétrico de la superficie.
- La vacancia que tiene doble reenlace se aproxima más a la apariencia del defecto del experimento realizado a 63K. Los dímeros del borde superior también son asimétricos, los átomos se ven muy próximos entre si y sus imágenes parecen mezclarse dentro de la vacancia, que es lo que se observa en algunos experimentos.

Para el escalón A:

- La configuración local más favorable en el borde del escalón A consiste en un enlace entre un dímero inferior y un átomo alto de un dímero superior asimétrico. En la terraza superior la correlación asimétrica es $c(4 \times 2)$. Esta estructura es la que prevalece en todos los experimentos.

Para el escalón B:

Según las imágenes STM de estados ocupados:

- Los dímeros simétricos bajos en el borde del escalón B de mínima energía se ven con nivel de brillo similar al de la terraza inferior, al contrario de lo que se ve experimentalmente donde los dímeros del borde se ven al nivel de la terraza superior.
- Los cálculos con dímeros asimétricos y simétricos altos en el borde se ven con nivel de brillo similar al de la terraza superior, como los experimentos.
- Los átomos reenlazados en el borde se ven con nivel de brillo similar al de la terraza inferior, como en la mayoría de los experimentos.

Según las imágenes STM de estados vacíos:

- Los dímeros simétricos y los átomos reenlazados del escalón B de mínima energía se ven con nivel de brillo inferior al de las correspondientes terrazas a las que pertenecen.
- Los dímeros asimétricos y los respectivos átomos reenlazados se ven con nivel de brillo similar al de las correspondientes terrazas, en acuerdo con la mayoría de los experimentos.

Relación entre las propiedades electrónicas y estructurales:

- La densidad de estados vacíos localizados en el borde sufre un desplazamiento de 1.1 a 1.3 eV cuando el dímero superior cambia de la posición simétrica a la asimétrica. En los espectros STS para la superficie sin defectos se observa un corrimiento semejante al disminuir la temperatura desde 300K a 5K.
- Los bordes del escalón B con dímeros simétricos altos, con correlación asimétrica (2x), con correlación asimétrica (4x) se aproximan a la apariencia de los escalones experimentales obtenidos a temperatura ambiente, a 195K, y a 65K respectivamente. En los cálculos, los bordes con dímeros asimétricos son degenerados en energía, cualquier correlación asimétrica local, (2x) o (4x), es igualmente probable.

En resumen, el modelo TB-STM que hemos desarrollado en este trabajo resulta comparable en precisión con el modelo LAPW-STM que es ab-initio, y describe correctamente algunas propiedades electrónicas de la superficie de silicio (001) y muchas de las imágenes experimentales.

Apéndice A

Parámetros del modelo tight binding para el Silicio

En este apéndice se anotan los parámetros del modelo tight binding descrito el capítulo 4. La energía se compone de varios términos aditivos: energía potencial atractiva, energía potencial repulsiva, energía cinética y una constante aditiva,

$$H = \sum_j n_{e_j} \langle \psi_j | H_{TB} | \psi_j \rangle + E_{rep} + T + E_0 N \quad (A.1)$$

con $E_0=8.7393204$ eV/átomo.

Las integrales de salto, elementos no diagonales del hamiltoniano tight binding, tienen la siguiente forma analítica:

$$h_\alpha(r) = h_\alpha(r_0) \left(\frac{r_0}{r} \right)^n \exp \left\{ n \left[- \left(\frac{r}{r_c} \right)^{n_c} + \left(\frac{r_0}{r_c} \right)^{n_c} \right] \right\} \quad (A.2)$$

donde α denota las cuatro integrales de Slater Koster: $ss\sigma, sp\sigma, pp\sigma$, o $pp\pi$, los parámetros se especifican en la Tabla A.1. Las energías del sitio, o elementos diagonales del hamiltoniano tight binding, son -5.25 eV y 1.20 eV para los orbitales s y p respectivamente.

Tabla A.1: Parámetros de los elementos de matriz del hamiltoniano tight binding (H_{TB}). Se considera $n=2$ y $r_0=2.360352 \text{ \AA}$.

α	ss σ	sp σ	pp σ	pp π
$h_\alpha(r_0)$	-2.038	1.745	2.75	-1.075
n_c	9.5	8.5	7.5	7.5
r_c	3.4	3.55	3.7	3.7

Tabla A.2: Parámetros de la energía repulsiva.

ϕ_0	l	eV
m	6.8755	
m_c	13.017	
r_c	3.66995	$\text{\AA}$
C_0	0	eV
C_1	2.1604385	eV
C_2	-0.1384393	eV
C_3	5.8398423	10^3 eV
C_4	-8.0263577	10^5 eV

La energía repulsiva tiene también una forma analítica:

$$E_{rep} = \sum_i f \left(\sum_j \phi(r_{ij}) \right) \quad (\text{A.3})$$

donde,

$$f(x) = C_0 + C_1 x + C_2 x^2 + C_3 x^3 + C_4 x^4 \quad (\text{A.4})$$

$$\phi(r) = \phi_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^m \exp \left\{ m \left[- \left(\frac{r}{r_c} \right)^{m_c} + \left(\frac{r_0}{r_c} \right)^{m_c} \right] \right\} \quad (\text{A.5})$$

y los parámetros se dan en la Tabla A.2.

Agradecimientos

Comienzo agradeciendo especialmente a la Dra. Mariana Weissmann, mi directora de Tesis, por el tiempo dedicado, por su paciencia, por haberme brindado su sabiduría durante esta etapa de mi aprendizaje.

Agradezco a la Dra. Chu Chun Fu por facilitarme el código de cálculo de estructura electrónica tight binding que fue esencial y sirvió como base para el desarrollo de este trabajo de investigación. También al Dr. Javier Fuhr por prestarme su código de cálculo STM incorporado al paquete de cálculo WIEN.

Agradezco al Instituto de Tecnología "Jorge Sabato" por haber intercedido ante la Comisión Nacional de Energía Atómica para darme la posibilidad económica de desarrollar este trabajo de investigación durante un año. Agradezco el esfuerzo y la paciencia de sus directivos que asumieron la responsabilidad de aceptarme como alumno.

Al Departamento de Física de Tandar por los recursos puestos a disposición, tales como las facilidades de cálculo que permitieron la realización de este trabajo.

A los Dres. Javier Guevara, Ruben Weht, Ana María Llois, Zulema Gamba, y Enrique Burgos del grupo de Materia Condensada de Tandar, a la Dra. Alicia Sarce del Instituto de Tecnología, a los Dres. Jose Riccardo y Jorge Horas de la Universidad Nacional de San Luis, y al Dr. Andrés Saul de CNRS France. Todos ellos por sus valiosos consejos y apoyo brindado.

A mis compañeros/amigos del grupo de Materia Condensada: Claudio, Julián, Verónica, Ignacio, Inés, Analía, Solange, Joaquín, Andrea, Florencia, Flavio, y David. A mis compañeros/amigos de la maestría: Alejandro S., Sandra, Claudia, Martín, Oscar, Pablo, Analía, y Alejandro A. Todos ellos por todo el apoyo y los hermosos momentos compartidos.

A mis amigos personales Raul, Alejo, Mariela R., Andrea R., Claudia, Rolando, Mariela S., Walter, Gustavo, y Karina. A Gabriela y Jackeline que en distintos momentos estuvieron conmigo de una manera afectivamente especial dándome todo el apoyo.

A mi familia, mi mamá Martha, mi papa Carlos, y mis hermanos Fabio, Erica y Sergio, que son mi máxima adoración. A la Dra. Ana María Fortis por quien siento un profundo cariño.